

SÉRIE A, N° 256

N° D'ORDRE

891

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

G. PERRIER

Chef des Travaux chimiques à la Faculté des Sciences
et à l'École de Médecine de Caen

1^{re} THÈSE. — COMBINAISONS DU CHLORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE
AVEC UN CERTAIN NOMBRE DE COMPOSÉS CHIMIQUES.
— SYNTHÈSES DE CÉTONES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 juin 1896, devant la Commission d'Examen

MM. FRIEDEL, *Président.*

DITTE, }
PELLAT, } *Examineurs.*

CAEN

IMPRIMERIE E. LANIER

1 ET 3, RUE GUILLAUME-LE-CONQUÉRANT

1896

SÉRIE A, N° 256

N° D'ORDRE

891

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

G. PERRIER

Chef des Travaux chimiques à la Faculté des Sciences
et à l'École de Médecine de Caen

1^{re} THÈSE. — COMBINAISONS DU CHLORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE
AVEC UN CERTAIN NOMBRE DE COMPOSÉS CHIMIQUES.
— SYNTHÈSES DE CÉTONES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 juin 1896, devant la Commission d'Examen

MM. FRIEDEL, *Président.*

DITTE, }
PELLAT, } *Examineurs.*



CAEN

IMPRIMERIE E. LANIER

1 ET 3, RUE GUILLAUME-LE-CONQUÉRANT

1896

ACADÉMIE DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

MM.

Doyen. DARBOUX, *professeur*. Géométrie supérieure.

	DE LACAZE DUTHIERS	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée
	HERMITE	Algèbre supérieure.
	TROOST	Chimie.
	FRIEDEL	Chimie organique.
	TISSERAND	Astronomie.
	LIPPMANN	Physique.
	HAUTEFEUILLE	Minéralogie.
	BOUTY	Physique.
	APPELL	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ	Mécanique physique et expérimentale.
Professeurs	PICARD	Calcul différentiel et calcul intégral.
	POINCARÉ	Calcul des probabilités, Physique mathéma- tique.
	YVES DELAGE	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	BONNIER	Botanique.
	DASTRE	Physiologie.
	DITTE	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS	Géologie.
	GIARD	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF	Astronomie.
	CHATIN	Zoologie, Anatomie. Physiologie comparée.
Professeurs adjoints	JOLY	Chimie.
	PELLAT	Physique.
	KENIGS	Cinématique.
	PAINLEVÉ	Calcul différentiel et calcul intégral.
Secrétaire	FOUSSEREAU	

A

MONSIEUR E. LOUISE

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

PREMIÈRE THÈSE

COMBINAISONS

DU

CHLORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE

AVEC UN

certain nombre de Composés chimiques

SYNTHÈSES DE CÉTONES

INTRODUCTION

En 1856, Casselmann (1) fit connaître une combinaison cristallisée formée par le chlorure d'aluminium et l'oxychlorure de phosphore, répondant à la formule $\text{PO Cl}^3, \text{Al Cl}^3$; il indiqua également une

(1) Ann. Liebigs, t. XCVIII, p. 213.

combinaison analogue, obtenue avec le chlorure de benzoyle, mais sans en déterminer la composition.

Quelques années plus tard, Nicklès (1) faisant agir le brome et la limaille d'aluminium ou de fer sur l'éther anhydre, obtint les éthers bromoalumi-

nique $\left[\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \right] > \text{O} \left] ^2 \text{Al}^3 \text{Br}^6 \text{ et bromoferrique.}$

En 1885, M. Gustawson (2) signala des composés liquides formés de bromure d'aluminium et d'hexane, de bromure et chlorure d'aluminium et de benzine, en assignant à ces derniers les formules $(\text{C}^6\text{H}^6)^6 \text{Al}^3 \text{Br}^6$ et $(\text{C}^6\text{H}^6)^6 \text{Al}^3 \text{Cl}^6$. Ces composés paraissaient mal définis, car MM. Friedel et Crafts dans leur second mémoire « *Sur une nouvelle méthode générale de synthèse des combinaisons aromatiques* » (3) montrèrent que ces liquides renfermaient de l'oxygène et pour expliquer leur féconde méthode de synthèse, émirent en même temps l'hypothèse de la formation d'un composé intermédiaire de formule RAl^3Cl^3 , avec élimination d'acide chlorhydrique (R, résidu d'hydrocarbure).

En 1887, M. A. Combes (4) prépara une combinaison cristallisée dont il fit une étude approfondie. Elle résulte de l'union de six molécules de chlorure d'acétyle et de une molécule de chlorure d'aluminium

(1) C. R., t. LII, p. 869.

(2) J. Société russe de physique et chimie, t. I.

(3) *Ann. de phys. et chim.*, 6^e série, t. XIV, p. 466.

(4) *Thèse inaugurale*. Paris, 1887.

avec élimination de quatre molécules d'acide chlorhydrique.

L'année suivante, M. Genvresse (1) signala des combinaisons équimoléculaires de l'acétonitrile et de ses dérivés chlorés avec le chlorure d'aluminium.

En 1890, MM. Gattermann et Rossolymo (2), MM. Gattermann, Ehrardt et Maisch (3), dans des mémoires différents, signalent sans les isoler et sans y attacher d'autre importance des combinaisons doubles du chlorure d'aluminium avec des composés organiques. La même année, M. V. Auger (4), pour préparer le dibenzoyl-méthane avec de bons rendements, fait agir la benzine et le chlorure d'aluminium sur le résidu de l'évaporation d'une « solution sulfo-carbonique renfermant du chlorure de malonyle combiné au chlorure d'aluminium. »

Enfin, M. Adrianowsky (5) prépare l'acide benzène sulfurique en faisant agir sur le benzène la combinaison $\text{Al Cl}_3, \text{SO}_2$, obtenue en chauffant du chlorure d'aluminium en présence d'anhydride sulfureux.

Rien de général n'avait donc été fait et ces combinaisons se trouvaient en petit nombre, lorsqu'en mai 1892, M. Louïse et moi (6), avons signalé les combinaisons des cétones aromatiques avec le chlorure d'aluminium. Depuis cette époque,

(1) Bull. Soc. chimique, t. XLIX, p. 431.

(2) Berichte, t. XXIII, p. 1190.

(3) Berichte, t. XXIII, p. 1199.

(4) Thèse inaugurale. Paris, 1890.

(5) J. Soc. chimique russe, 11.-119.

(6) C. R., 7 juin 1892.

MM. Stockhausen et Gattermann (1), ont indiqué sans l'étudier une combinaison d'anisol et de chlorure d'aluminium, ainsi qu'une combinaison double avec la nitrobenzine, Al^3 , Cl^6 , 2C^6 , H^5 , Az O^3 .

MM. Haller et Guyot (2) ont obtenu un composé double et cristallisé de diméthylaniline et de chlorure d'aluminium analogue à ceux que j'avais signalé dans une Note à l'Académie (3).

Enfin, M. Barral mentionne dans sa Thèse (4) des combinaisons analogues à celles que j'ai étudiées antérieurement à lui.

Dans ce Mémoire, je me suis surtout attaché à démontrer la généralité de l'action du chlorure d'aluminium sur les composés organiques et, dans ce but, j'ai préparé le plus grand nombre possible de combinaisons doubles.

Il est divisé en trois parties :

Dans la première, j'étudie les combinaisons d'addition que forment presque tous les corps, ne possédant pas d'oxhydryle, avec le chlorure d'aluminium, et le profit qu'on peut en tirer dans certaines synthèses.

Dans la seconde, j'étudie les combinaisons de substitution obtenues avec les corps à oxhydryle et le chlorure d'aluminium et leur application.

Enfin, dans la troisième, je décris sommairement les cétones nouvelles que j'ai préparées au moyen de ces combinaisons.

(1) Berichte, t. XXV, p. 3524 et 3534.

(2) C. R., t. CXIX (16 juillet 1894).

(3) C. R., 2 juillet 1895.

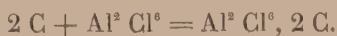
(4) Thèse inaugurale. Paris, 1895.

Ce travail, inspiré par M. E. Louise, a été exécuté
au Laboratoire de la Faculté des Sciences de Caen.

Je prie mon cher Maître de vouloir bien agréer
l'expression de ma vive reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE

Dans cette première partie, toutes les combinaisons doubles que je vais décrire se forment en général d'après l'équation :



2 molécules du composé se soudant à une molécule de chlorure d'aluminium sans élimination d'acide chlorhydrique.

Elles prennent naissance lorsqu'on fait agir le chlorure d'aluminium anhydre et récemment préparé sur le composé seul ou en présence de sulfure de carbone.

Les combinaisons des cétones ont été obtenues, pour la plupart, dans l'application de la méthode de MM. Friedel et Crafts. Les nitriles ont donné 3 séries de combinaisons renfermant 4, 2 et 1 molécules de nitrile pour 1 de chlorure. Ces combinaisons sont en général bien cristallisées et régénèrent le composé organique lorsqu'on les traite par l'eau. La solution aqueuse renferme les éléments du chlorure d'aluminium et permet ainsi par un dosage de chlore et d'alumine, d'établir leur composition :



CHAPITRE PREMIER

CHLORURES D'ACIDES

Dans ce Chapitre, j'étudierai successivement les combinaisons du chlorure d'aluminium avec des chlorures d'acides appartenant à la Chimie minérale, à la Série grasse et à la Série aromatique.

J'indiquerai ensuite l'action de ces nouveaux composés sur les hydrocarbures et les phénols et le parti qu'on peut en tirer pour la préparation des cétones.

I. — Chlorures appartenant à la Chimie minérale

CHLORURE DE THIONYLE

Lorsqu'on introduit 1 molécule de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé dans 2 molécules de chlorure de thionyle, elle se dissout presque complètement avec une légère élévation de température et sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique. On achève la combinaison en chauffant modérément et par refroidissement, le produit cristallise ; on l'essore entre 2 plaques de porcelaine poreuse placées dans l'air sec.

Répétée en présence de sulfure de carbone, cette expérience donne de moins bons résultats. Le composé qui prend naissance y est à peu près insoluble et reste en surfusion au fond du ballon où l'on opère, sous la forme d'une huile jaunâtre.

Pour obtenir des cristaux bien définis, il est donc préférable d'employer comme dissolvant le chlorure de thionyle lui-même.

La combinaison double ainsi préparée, se présente tantôt en poudre cristalline, tantôt en cristaux incolores très altérables à l'air humide, peu solubles dans le sulfure de carbone, insolubles dans la ligroïne, le chloroforme, et le tétrachlorure de carbone.

L'alcool absolu les dissout en les décomposant avec élévation de température. Projetés dans l'eau, lorsqu'ils viennent d'être préparés, ils se détruisent avec une extrême violence en donnant une solution de chlorure d'aluminium et les produits de décomposition du chlorure de thionyle, de l'acide sulfureux et de l'acide chlorhydrique.

Pour les analyser, on les décompose par l'eau additionnée d'acide nitrique qui transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique que l'on dose à l'état de sulfate de baryum.

Le chlore et l'alumine sont dosés par les méthodes ordinaires à l'état de chlorure d'argent et d'alumine.

Voici les résultats obtenus :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{SO Cl}^2.$
Chlore %	69,81	70,15
Aluminium %	12,01	10,86
Soufre %	11,93	12,64

Ces chiffres se rapprochent suffisamment des nombres théoriques pour qu'on puisse admettre que la combinaison

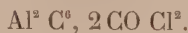
a lieu entre 2 molécules de chlorure de thionyle et une de chlorure d'aluminium.

CHLORURE DE CARBONYLE

Du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé, projeté dans de l'oxychlorure de carbone, refroidi à 0° se dissout abondamment et fournit au bout d'un certain nombre d'additions un composé solide, en petits cristaux jaunâtres. Si on a pesé les quantités entrées en réaction on constate que la formation de ce produit correspond à 1 molécule de chlorure d'aluminium pour 2 d'oxychlorure. On peut le préparer beaucoup mieux cristallisé en opérant en présence d'un grand excès d'oxychlorure qu'on laisse ensuite évaporer lentement.

Ce nouveau corps est peu soluble dans la ligroïne, le tétrachlorure et le sulfure de carbone, le chloroforme. Essoré entre 2 plaques de porcelaine poreuse placées dans l'air sec à 0° il se présente en petits cristaux incolores que je n'ai pu analyser, vu leur grande altérabilité.

Il est néanmoins permis de supposer par analogie qu'ils répondent à la formule



II. — Chlorures d'acides gras

L'action du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'acétyle a été magistralement étudiée par M. A. Combes (1).

Ayant obtenu des combinaisons doubles de formule $\text{Al}^2 \text{Cl}^0, 2 \text{R. CO Cl}$ et très bien cristallisées avec les chlorures

(1) *Thèse inaugurale*. Faculté des Sciences de Paris, 1887.

de benzoyle et de paratoluyle, je me suis demandé si le chlorure d'acétyle ne serait pas le seul à faire exception à la règle.

Pour le vérifier, j'ai repris les expériences de M. A. Combes, avec les chlorures de butyryle et de propionyle en opérant à 10 ou 12° au lieu de 60° et j'ai obtenu ainsi sans élimination d'acide chlorhydrique, des composés rentrant dans la formule générale.

CHLORURE DE PROPIONYLE [Chlorure de Propanoyle]

Lorsqu'on introduit peu à peu du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé dans du chlorure de propionyle, il se dissout avec une légère élévation de température. Aucune trace sensible d'acide chlorhydrique ne se dégage si la quantité de chlorure d'aluminium employée est inférieure à 1 molécule pour 2 du chlorure d'acide, et si la température ne dépasse pas 60°.

Dans le cas contraire, la réaction de M. A. Combes a lieu. Pour obtenir un produit bien cristallisé, on se sert du chlorure de propionyle lui-même comme dissolvant de la combinaison formée.

A 10 gr. (2 mol.) de chlorure de propionyle, on ajoute peu à peu 8 gr. (environ 1/2 mol.) de chlorure d'aluminium pulvérisé. Pendant ces additions, on refroidit le ballon où s'opère la réaction en le plongeant de temps à autre dans l'eau froide. Le chlorure d'aluminium entre en solution sans dégagement d'acide chlorhydrique et la liqueur limpide et jaunâtre abandonnée à 0° laisse déposer la combinaison double en cristaux incolores bien définis. On les essore le plus rapidement possible entre 2 plaques de porcelaine poreuse, car s'ils restent quelques jours en contact avec la liqueur mère, ils disparaissent, la solution

brunit et il se dégage de l'acide chlorhydrique. Cette même destruction s'effectue instantanément vers 70°.

Le nouveau corps est très altérable à l'air humide, il est insoluble dans la ligroïne et le sulfure de carbone soluble à chaud dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. Chauffé avec une solution sulfocarbonique d'un hydrocarbure, il donne une cétone combinée au chlorure d'aluminium; en particulier avec le naphthalène, j'ai obtenu une combinaison double en aiguilles verdâtres, mettant en liberté l'éthyl-naphtylecétone β , fondant à 57°-58°, lorsqu'on la traite par l'eau. L'alcool absolu le détruit avec violence en s'emparant de son chlorure d'aluminium et donnant avec le chlorure de propionyle mis en liberté une petite quantité de propionate d'éthyle. Projeté dans l'eau, il se décompose très vivement avec formation d'acide propionique.

Soumis à l'analyse, il fournit les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{Al}^2 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^2 \text{H}^5, \text{CO. Cl.}$
Chlore %	45,98	47,01
Aluminium %	13,17	12,14.

Les différences qui existent entre les nombres trouvés et les chiffres théoriques s'expliquent par la grande altérabilité du composé, au contact de l'air.

CHLORURE DE BUTYRYLE [Chlorure de Butanoyle]

Lorsqu'on ajoute par très petites portions une molécule de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé à 2 mol. de chlorure de butyryle, elle se dissout avec une légère élévation de température et sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique. Par refroidissement, la masse devient siru-

peuse, mais ne cristallise pas, même si on emploie un excès de chlorure de butyryle, comme dissolvant. Si la quantité de chlorure d'aluminium introduite est supérieure à 1 molécule; ou si on laisse la température s'élever, il se produit une transformation assez vive qui, une fois commencée, se continue d'elle-même avec un dégagement d'acide chlorhydrique assez considérable; on rentre dans la réaction de M. A. Combes.

Le produit sirupeux obtenu, abandonné à lui-même pendant quelques jours, brunit et se décompose avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Exposé à l'air humide, il se recouvre d'une pellicule d'alumine, il est insoluble dans le sulfure de carbone, soluble dans le chloroforme. Traité par l'eau, il donne une solution de chlorure d'aluminium et de chlorure du butyryle en grande partie transformé en acide butyrique.

Comme il ne présentait pas un degré de pureté suffisant pour être soumis à l'analyse, j'ai vérifié qu'il rentrait dans la catégorie de ceux que m'ont donné les autres chlorures, en le faisant agir sur le biphényle et sur le phénol. Chauffé avec 2 molécules de biphényle, en solution sulfocarbonique, il donne lieu à un dégagement de 2 mol. d'acide chlorhydrique et à la formation de la combinaison double de butyryle-biphényle et de chlorure d'aluminium qui cristallise par refroidissement de la liqueur. Traité par l'eau, ce composé fournit le butyryle-biphényle para fondant à 94°.

Chauffé dans les mêmes conditions avec 2 mol. de phénol, il dégage 2 mol. d'acide chlorhydrique et on peut recueillir au fond du ballon où on opère, une huile brunâtre qui donne le butyryle-phénol de Perkin (1) fondant à 91°, lorsqu'on la traite par l'eau.

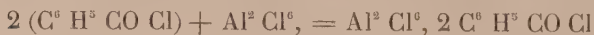
(1) Chem. Soc., t. XXVIII, p. 546.

III. — Chlorures d'acides aromatiques

CHLORURE DE BENZOYLE [Chlorure de Phéneméthyløyle]

Lorsqu'on introduit une molécule de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé dans 2 mol. de chlorure de benzoyle, elle disparaît en partie avec élévation de température et sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique. Pour compléter la dissolution, on chauffe légèrement et la liqueur brunâtre obtenue se prend par refroidissement en une masse cristalline jaunâtre. Ce produit qui constitue la combinaison double du chlorure de benzoyle avec le chlorure d'aluminium peut s'obtenir dans un plus grand état de pureté, lorsqu'on opère en présence de sulfure de carbone.

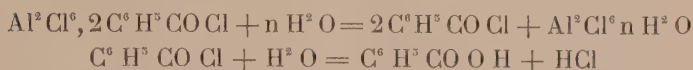
On dissout 10 gr. (2 mol.) de chlorure de benzoyle dans 150^{cc} de sulfure de carbone et on ajoute peu à peu à froid 9 gr. 5 (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. La dissolution s'opère en partie, on la complète en maintenant pendant une heure environ à l'ébullition à reflux et la liqueur limpide obtenue est abandonnée à un refroidissement lent. Elle laisse déposer de grandes lamelles incolores de la combinaison double formée d'après l'équation.



Ce nouveau corps privé du sulfure de carbone qui l'imprègne est très altérable à l'air humide et fond à 87-90° pour se décomposer un peu au-dessus de cette température. Il est très soluble dans le sulfure de carbone, soluble dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, peu

soluble dans la ligroïne. Il est attaqué par le benzène, le toluène et tous les hydrocarbures comme je l'indiquerai plus loin.

L'alcool absolu le dissout avec échauffement, en s'emparant de son chlorure d'aluminium. Projeté dans l'eau, il se décompose avec violence en donnant une solution de chlorure d'aluminium et du chlorure de benzoyle que l'eau transforme en acide benzoïque.



Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour 2 (C ⁶ H ⁵ CO Cl), Al ³ Cl ⁶ .
Chlore %	50,30	51,7
Aluminium %	11,12	10,20

CHLORURE DE PARATOLUYLE. [Chlorure de Phène,
Méthyle, Méthyløyle.]

Lorsqu'on ajoute du chlorure d'aluminium à du chlorure de paratoluylo, il s'y dissout dans la proportion de 1 molécule pour 2 du chlorure d'acide. La liqueur s'échauffe et brunit, mais ne laisse dégager qu'une très faible quantité d'acide chlorhydrique. On complète la réaction en chauffant très légèrement pour fondre la combinaison solide formée et on abandonne au refroidissement. Le produit se prend en une masse cristalline brune analogue à celle que donne le chlorure de benzoyle.

Pour obtenir des cristaux bien définis et complètement purs, il convient d'opérer en solution sulfocarbonique.

On dissout 5 gr. (2 mol.) de chlorure de paratoluylo dans 20 gr. de sulfure de carbone, et on ajoute 4 gr. (1 mol.)

de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. La liqueur brunit et s'échauffe légèrement. On maintient à l'ébullition, au bain-marie, à reflux pendant 3/4 d'heure environ et on abandonne au refroidissement. Presque toujours le produit reste en sursaturation, il suffit alors de projeter dans la solution une parcelle de la combinaison obtenue sans l'intermédiaire du sulfure de carbone, pour provoquer la cristallisation. On décante et on met les cristaux à égoutter en présence de paraffine. Le composé ainsi préparé se présente sous forme de petites aiguilles incolores altérables à l'air humide, très solubles dans le sulfure de carbone, où elles restent comme nous l'avons indiqué plus haut, très facilement en sursaturation, très solubles également dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, peu solubles dans la ligroïne. Elles fondent à 40° et commencent à se décomposer vers 70°. Le benzène les attaque avec formation



L'alcool absolu les dissout avec dégagement d'acide chlorhydrique et de chaleur.

Traitées par l'eau, elles se décomposent violemment en régénérant le chlorure de paratoluyle, que l'eau transforme en acide paratoluique, et le chlorure d'aluminium en solution plus ou moins dissocié.

Soumises à l'analyse, elles donnent :

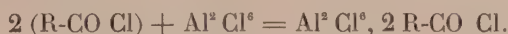
	Trouvé.	Calculé pour
		$\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^3 \\ \text{CO}, \text{Cl} \end{matrix}$
Chlore %	29,63	30,40
Aluminium %	12,20	11,77

IV. — Action des hydrocarbures sur les combinaisons doubles des chlorures d'acides et du chlorure d'aluminium

Lorsqu'on fait agir un hydrocarbure en solution sulfo-carbonique sur les combinaisons doubles des chlorures d'acides et du chlorure d'aluminium, on obtient avec élimination d'acide chlorhydrique, un composé analogue au précédent, la cétone qui a pris naissance dans la réaction, remplaçant le chlorure d'acide.

La formation de ces nouveaux corps m'a semblé conduire à une explication nouvelle du mécanisme de la réaction de MM. Friedel et Crafts.

Dans une 1^{re} phase, le chlorure d'acide s'unit sans élimination d'acide chlorhydrique au chlorure d'aluminium, pour former une combinaison double que j'ai isolée dans plusieurs cas.



Dans une 2^e phase, l'hydrocarbure réagit sur ce composé d'après l'équation.



en donnant lieu à un dégagement d'acide chlorhydrique et à la formation d'une combinaison double de cétone et de chlorure d'aluminium que j'ai également obtenue et étudiée dans de nombreuses préparations.

Lorsque la combinaison de chlorure d'aluminium et de cétone est relativement stable dans les conditions de l'expérience, il devient nécessaire d'ajouter beaucoup de chlorure d'aluminium. Lorsqu'au contraire, cette combinaison est

très peu stable, le chlorure d'aluminium se trouve dégagé et peut réagir de nouveau sur le chlorure d'acide : dans ce cas, une faible quantité suffit pour la préparation de la cétone.

Me basant sur cette nouvelle hypothèse, j'ai imaginé pour la préparation des cétones la méthode générale suivante, qui se rapproche beaucoup de celle de MM. Friedel et Crafts.

On prépare tout d'abord la combinaison double du chlorure d'acide avec le chlorure d'aluminium en introduisant 1 mol. de ce dernier dans 2 mol. du premier. Cette opération s'effectue à froid ou à chaud suivant les cas et en présence d'un dissolvant ou sans dissolvant. On ajoute ensuite peu à peu et en chauffant 2 mol. du carbure en solution sulfocarbonique. La réaction que j'ai indiquée a lieu, de l'acide chlorhydrique se dégage et lorsque la quantité théorique a été recueillie on abandonne à un refroidissement lent. La moins soluble des combinaisons doubles du chlorure d'aluminium avec les différents isomères qui ont pris naissance cristallise la première. Traitée par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique elle donne immédiatement la cétone dans un assez grand état de pureté.

Les isomères s'obtiennent de la même façon avec les combinaisons qui se déposent ensuite.

Cette méthode est 8 ou 10 fois plus rapide que la méthode ordinaire et fournit, par suite, beaucoup moins de produits noirâtres et visqueux provenant de l'action décomposante qu'exerce le chlorure d'aluminium sur les carbures et les cétones soumis à l'influence prolongée de la chaleur (1).

(1) Cette méthode étant postérieure à mon étude sur les cétones, je ne m'en suis pas servi pour leur préparation. Je n'ai fait que constater ses avantages pour 2 ou 3 cétones, benzoylc-biphényle, benzoylc-naphtalène, benzoylc-rétène, benzoylc-naphtol β .

PHÉNYLE HEXYLE CÉTONE

Jusqu'ici les expériences faites dans le but d'appliquer la méthode de MM. Friedel et Crafts, aux chlorures d'acides et aux carbures gras, ont toutes donné un résultat négatif.

J'ai pensé que les combinaisons doubles du chlorure d'aluminium et des chlorures d'acides agiraient peut-être plus énergiquement que le chlorure d'aluminium lui-même. Mes prévisions ont été complètement vérifiées, et j'ai préparé une phényle-hexyle-cétone en faisant agir la combinaison double de chlorure de benzoyle-aluminium sur l'hexane normal provenant de la mannite. Après avoir essayé successivement cette action en chauffant l'hexane seul ou en solution sulfocarbonique au bain-marie et au bain de valvoline à 110°, je me suis arrêté au mode opératoire suivant : Il m'a fourni le meilleur rendement 30 %. Ce rendement n'est pas très élevé à cause de l'action décomposante qu'exerce le chlorure d'aluminium sur la cétone à la température où elle se forme.

Dans un tube pouvant être fermé à la lampe, on met 10 gr. (2 mol.) de chlorure de benzoyle et 9 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium. On chauffe, la combinaison des deux corps a lieu. Lorsque le composé formé est refroidi, on introduit 10 gr. (un peu plus de 2 mol.) d'hexane normal et on ferme à la lampe. A froid, la combinaison double rougit, mais n'est pas attaquée, on maintient le tube pendant 3 h. environ au bain de valvoline entre 120 et 125°, puis on laisse refroidir. Si, pendant cette opération, la température dépasse 125°, il se forme des produits noirs de décomposition en très grande quantité; si, au contraire, elle descend au-dessous de 115°, la réaction est incomplète

et même après 7 ou 8 h. une partie de la combinaison double n'est pas transformée car, au moment de la décomposition par l'eau, on perçoit une forte odeur de chlorure de benzoyle.

Le contenu du tube est séparé en 2 couches : l'une à la partie inférieure, en grande quantité par rapport à l'autre, constitue une huile épaisse et brunâtre ; l'autre, un liquide limpide et incolore, c'est de l'hexane non attaqué. Si on le recueille et le pèse, on en trouve environ 4 gr. Six grammes, c'est-à-dire 2 mol., sont donc entrés en réaction. A l'ouverture du tube, il se produit un dégagement d'acide chlorhydrique assez considérable, on décante l'hexane non transformé et on traite le produit brun noir obtenu, très altérable à l'air, insoluble dans le sulfure et le tétrachlorure de carbone, soluble dans le chloroforme, par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique. Il se décompose avec une extrême violence et donne une huile brun rougeâtre possédant une odeur aromatique. On augmente la quantité de ce produit en détruisant le contenu de 10 à 12 tubes et on agite le tout avec du benzène qui s'empare du nouveau composé. La solution lavée plusieurs fois à l'eau acidulée, à la soude, puis à l'eau pure, est séchée sur du chlorure de calcium et privée de benzène par distillation. Le résidu est soumis à un entraînement par la vapeur d'eau. Le composé obtenu forme une huile jaunâtre plus dense que l'eau. Il a été séché sur du chlorure de calcium et soumis à une première distillation sous 38 mm de pression. Le produit passant de 150 à 160°, redistillé deux fois à la pression ordinaire, fournit un liquide jaunâtre, bouillant à 273-275°, possédant une odeur aromatique, particulière et répondant à la formule d'une des phényle hexyle cétones.

Matière employée	0 ^{gr} ,303
CO ²	0 ,918
H ² O	0 ,259

ce qui fait en centièmes.

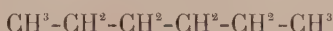
	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ⁵ -CO — C ⁶ H ¹¹
Carbone	82,62	82,10
Hydrogène	9,50	9,47
Oxygène	»	8,43.

L'excès de carbone tient à ce que le composé renferme une trace de produits chlorés.

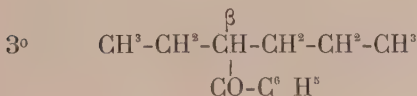
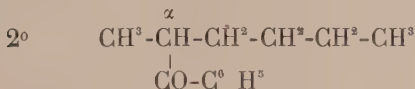
Cette nouvelle cétone est soluble dans l'alcool, le benzène, le sulfure et le tétrachlorure de carbone insoluble dans l'eau et plus dense qu'elle.

Incolore, lorsqu'on vient de la distiller, elle jaunit légèrement à la lumière. Maintenu dans le chlorure de méthyle bouillant, elle devient visqueuse, mais ne se solidifie pas.

L'hexane normal, étant représenté par la formule



le radical benzoyle peut se substituer à 3 places différentes et donner les composés :



La première formule répond à une cétone préparée par M. V. Auger (1) en faisant agir le chlorure d'œnanthyle sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium. Cette cétone fond à 17° et se trouve par suite toute différente de celle que j'ai obtenue. Pour décider entre le 2 autres formules, j'ai soumis le produit à l'oxydation.

La petite quantité de produit que j'avais à ma disposition ne m'a pas permis de caractériser nettement l'acide caproïque formé.

Oxydation de la phényle hexyle cétone. — L'oxydation de la phényle hexyle cétone, effectuée au moyen de bichromate de potasse et d'acide sulfurique fournit un mélange d'acide benzoïque et d'acide caproïque. Voici comment il convient d'opérer :

Dans un petit ballon surmonté d'un tube droit destiné à condenser la vapeur d'eau qui se dégage, on met 3 gr. de benzoyle hexane et un mélange de 6 gr. de bichromate de potassium avec 2 gr. 5 d'acide sulfurique et 20 gr. d'eau. On fait bouillir pendant 24 h., l'ébullition étant régularisée par quelques fragments de pierre ponce introduits dans le liquide, et on ajoute une petite quantité d'eau. Le précipité qui se forme est recueilli sur un filtre et la liqueur filtrée est soumise à l'action d'un courant de vapeur d'eau qui entraîne le peu d'acide benzoïque et l'acide caproïque restés en dissolution. Le produit entraîné est neutralisé par la soude et la solution obtenue est traitée, après concentration, par un excès d'acide sulfurique étendu qui met les acides en liberté. L'acide benzoïque cristallise, mais l'acide caproïque se trouve en trop petite quantité pour pouvoir être nettement caractérisé.

(1) Bull. Soc. Chim. Nouvelle série, t. XLVII, p. 50.

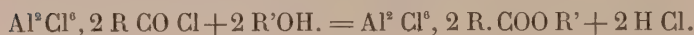
Le produit resté sur le filtre renferme de l'acide benzoïque et de l'oxyde de chrome. On le fait bouillir avec de la soude étendue et, après filtration et concentration de la liqueur, on ajoute un excès d'acide sulfurique. L'acide benzoïque, dont la soude s'était emparée, se précipite : on le recueille et on le fait recristalliser dans l'eau bouillante pour le caractériser par son point de fusion.

Cette oxydation, avec formation d'acide benzoïque, montre que la cétone renferme bien le radical benzoyle. On peut aussi le prouver par le procédé de M. Léger. Dans une petite capsule de porcelaine, on met une goutte de phényle hexyle cétone et 2 ou 3 gouttes d'acide nitrique fumant de $d=1,46$. On évapore au bain-marie et on ajoute un peu de potasse alcoolique ; il se développe par agitation une odeur particulière due à la formation de benzoate d'éthyle.

Oxime de la phényle hexyle cétone.—Dans un ballon de 250^{cc} environ, on chauffe au bain-marie à reflux 10 gr. de phénylhexyle. cétone en solution dans 150^{cc} d'alcool à 95° avec 4 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 4 gr. de carbonate de potassium. Après 6 h. environ d'ébullition, on distille la majeure partie de l'alcool et on précipite par l'eau. Le produit rouge et visqueux obtenu est dissous dans l'éther, lavé plusieurs fois à l'eau et mis à sécher sur du chlorure de calcium. Après 24 h. de contact, on filtre, on chasse l'éther, et on distille le résidu dans le vide. De 190 à 200° sous 20 millim. de pression, on recueille un liquide sirupeux jaunâtre, en partie décomposé et possédant une forte odeur de mûres. Ce produit ne présentant pas un degré de pureté suffisant pour être soumis à l'analyse je n'ai pu en déterminer la composition.

V.— Action des alcools et des phénols sur les combinaisons des chlorures d'acides

a). Les alcools chauffés avec les combinaisons doubles des chlorures d'acides et du chlorure d'aluminium donnent lieu à la formation de composés analogues, dans lesquels les éthers qui prennent naissance, remplacent les chlorures d'acides. Ces réactions s'effectuent avec élimination d'acide chlorhydrique, comme l'indique l'équation :



Exemple : l'action de l'alcool méthylique sur la combinaison double de chlorure de Benzoyle-aluminium. Elle donne comme je l'ai indiqué dans un autre chapitre (1) des cristaux blancs de la combinaison de benzoate de méthyle et de chlorure d'aluminium.

b). Le phénol agit différemment suivant qu'il se trouve en présence des combinaisons des chlorures d'acides aromatiques ou des chlorures d'acides gras. Avec les premières, il donne un éther combiné au chlorure d'aluminium. Exemple : l'action du benzénol sur le chlorure de benzoyle-aluminium (2). Avec les secondes, un phénol substitué. Exemple : l'action du benzénol sur le chlorure de butyryle-aluminium (3).

Le thymol donne un mélange d'éther et de phénol, mais ce dernier domine (4).

Les phénols à 2 noyaux aromatiques, comme les naph-

(1) Cette thèse, p. , chapitre des éthers.

(2) Cette thèse, p. , chapitre des éthers.

(3) Cette thèse, p. , chapitre acétones-phénols.

(4) Cette thèse, p. , chapitre des acétones-phénols.

tols ne donne pas trace d'éther, ils fournissent des phénols substitués combinés au chlorure d'aluminium (1).

Dix grammes (2 mol.): de naphтол β moitié en suspension, moitié en solution dans 200° de sulfure de carbone, ajoutés à la combinaison de chlorure de benzoyle-aluminium, obtenue en chauffant pendant 1/2 heure environ, un mélange de 9 gr. (2 mol.) de chlorure de benzoyle, et de 8 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium dans 100° de sulfure de carbone, fournissent après 1 heure d'ébullition continue et refroidissement une combinaison double de Benzoyl naphтол β et de chlorure d'aluminium identique à celle qui sera étudiée à propos de ce corps (2).

Dans presque tous les cas, on voit que l'élimination d'acide chlorhydrique dans la réaction des phénols sur les combinaisons des chlorures d'acides et du chlorure d'aluminium, se fait aux dépens d'un des hydrogènes du noyau et non de celui de l'oxhydrile phénolique; c'est le contraire de ce que donnent les alcools.

CHAPITRE II

ALDÉHYDES

J'ai opéré sur les aldéhydes de la série grasse et de la série aromatique. Les premières donnent des résultats manquant de netteté, à cause de la facilité avec laquelle elles se polymérisent; les secondes fournissent des combinaisons bien définies.

(1) Cette thèse, p. , chapitre acétones-phénols.

(2) Voir acétones-phénols, cette thèse, p. .

I. — Aldéhydes de la série grasse

ALDÉHYDE ÉTHYLIQUE [Éthanal]

Lorsqu'on ajoute peu à peu à de l'aldéhyde du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé, ce dernier se dissout en produisant un bruit semblable à celui d'un fer rouge plongé dans l'eau ; le dégagement d'acide chlorhydrique est à peine sensible, l'élévation de température est considérable et l'aldéhyde entre en ébullition. Dès la seconde addition de chlorure, on constate que le liquide a perdu presque complètement l'odeur de l'aldéhyde et possède celle du paraldéhyde (1).

Une faible quantité de chlorure d'aluminium est donc capable de transformer presque instantanément, une grande quantité d'aldéhyde en paraldéhyde (2).

Pour dissoudre dans la liqueur de nouvelles quantités de chlorure, il est nécessaire de chauffer légèrement, il se forme alors un produit brun qui doit être de la résine aldéhyde. Il ne tarde pas à se carboniser avec un dégagement de chaleur considérable.

Paraldéhyde. — Le paraldéhyde étant beaucoup plus stable que l'aldéhyde, j'espérais obtenir avec lui, une combinaison nette. J'ai ajouté peu à peu à ce liquide du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. Il se dissout sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique mais avec une élévation de température assez considérable. Après un

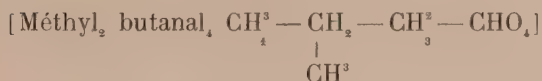
(1) En arrêtant à ce moment l'opération et distillant le produit, on peut s'assurer qu'il est formé presque complètement de paraldéhyde.

(2) Je ne crois pas que ce fait ait été signalé.

certain nombre d'additions, le chlorure ne se dissolvant plus, on chauffe légèrement afin d'en introduire de nouvelles quantités. La liqueur se colore en brun et se prend tout à coup en une masse solide noire. Cette solidification s'accompagne d'un dégagement de chaleur considérable et correspond à peu près à 1 molécule de chlorure pour 2 de paraldéhyde. Si on projette le produit noir obtenu dans l'eau, il se décompose avec violence en donnant une matière charbonneuse et un mélange de paraldéhyde et d'aldéhyde. Le chlorure d'aluminium a donc agi dans ce cas comme dépolymérisant.

La même expérience, faite en présence de sulfure de carbone, donne lieu à la formation d'une masse noire poreuse qui se dépose au fond du ballon où s'effectue la réaction. Décomposée par l'eau, elle donne les mêmes produits que la combinaison précédente.

ALDÉHYDE VALÉRIQUE



Le chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé projeté dans de l'aldéhyde valérique, se dissout sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique, mais avec élévation de température. La liqueur jaunit, devient sirupeuse et cesse de dissoudre le chlorure lorsqu'il est dans la proportion de 1 molécule pour 2 d'aldéhyde. Si on cherche à en introduire de nouvelles quantités en chauffant, le produit se carbonise et laisse dégager une grande quantité d'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on opère en présence de sulfure de carbone, en employant 2 molécules d'aldéhyde et 1 molécule de chlorure d'aluminium, ce dernier se liquéfie peu à peu à froid.

On complète cette liquéfaction, due à la combinaison, avec l'aldéhyde en chauffant légèrement au bain-marie et à reflux pendant 1/2 heure environ et on abandonne au refroidissement. Il se dépose un liquide brun plus dense que le sulfure de carbone. Ce produit, traité par l'eau, se décompose avec violence comme le liquide sirupeux signalé plus haut, en donnant une huile jaunâtre moins dense que l'eau et ne possédant plus d'une manière appréciable l'odeur de l'aldéhyde valérique. Cette huile, lavée et séchée, donne à la distillation une petite quantité d'aldéhyde valérique passant de 91 à 93° et des produits de condensation de cette aldéhyde, entre autres un liquide bouillant à 190-200° et constitué très probablement par le divaléraldane (1) de Riban qui bout à 195°. Ce produit pouvant se former par l'action de chlorure de zinc sur le valéral, il n'est pas surprenant que le chlorure d'aluminium en donne une certaine quantité.

II. — Aldéhydes de la série aromatique

ALDÉHYDE BENZYLIQUE [Méthylal phène]

Lorsqu'on ajoute du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé à de l'aldéhyde benzoïque, il se dissout avec un dégagement de chaleur tel que l'aldéhyde entre en ébullition. La liqueur rougit et s'épaissit au point d'empêcher, après un petit nombre d'additions, le chlorure de se dissoudre. Par refroidissement, le produit se prend en une masse gélatineuse rougeâtre, régénérant l'aldéhyde lorsqu'on la traite par l'eau, mais ne présentant pas un caractère de pureté suffisant pour être soumise à l'analyse.

(1) 2 molécules de valéral moins 1 molécule d'eau.

En opérant en présence de sulfure de carbone, la combinaison peut être obtenue cristallisée. On dissout 5 gr. d'aldéhyde (2 mol.) dans 250^{cc} de sulfure de carbone et on ajoute peu à peu 6 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium. A froid ce dernier se colore en jaune orangé et se dissout en partie en dégageant une petite quantité de chaleur. On complète la réaction en chauffant environ pendant 1 heure au bain-marie et à reflux, on décante le liquide clair et bouillant dans une fiole remplie d'acide chlorhydrique gazeux bien sec ; on redissout, en chauffant légèrement la liqueur, les cristaux qui se sont précipités, et on abandonne à un refroidissement lent.

La combinaison double obtenue se présente en lamelles incolores, fondant à 95° environ et se décomposant vers 100-105°. Elle est très altérable à l'air humide, légèrement soluble dans le sulfure et le tétrachlorure de carbone, insoluble dans la ligroïne et l'éther anhydre. Le chloroforme agit sur elle et donne avec dégagement d'acide chlorhydrique une matière jaune que je n'ai pas étudiée et qui est probablement un produit de condensation du chloroforme avec l'aldéhyde. L'alcool absolu dissout ces cristaux en les décomposant. Traités par l'eau, ils régénèrent l'aldéhyde qui se transforme, partie en acide benzoïque, partie en un produit jaunâtre, amorphe, insoluble dans tous les dissolvants (peut-être un polymère de l'aldéhyde benzylique).

Ce dernier se forme en quantité d'autant plus grande que la décomposition a été plus brusque, cas où la chaleur développée est considérable.

Le dosage du chlore et de l'alumine dans cette combinaison double a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^5 \text{CHO}$
Chlore %	42,02	44,37
Aluminium %	13,6	11,45

ce qui permet de lui attribuer la formule



ALDÉHYDE CINNAMIQUE

[Propénylal phène $\text{C}^6 \text{H}^5\text{—CH} = \text{CH—CHO}$]

La combinaison de l'aldéhyde cinnamique avec le chlorure d'aluminium s'effectue sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique, mais avec une élévation de température assez considérable.

La liqueur brunit, s'épaissit et se transforme en une masse sirupeuse verdâtre, empêchant toute réaction ultérieure du chlorure. Pour obtenir un produit plus pur, il est nécessaire de dissoudre l'aldéhyde dans le sulfure de carbone.

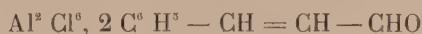
A une solution de 5 gr. (2 mol.) d'aldéhyde cinnamique, dans 250^{cc} de sulfure de carbone, on ajoute peu à peu 5 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. A froid, il se colore en brun et reste adhérent aux parois du ballon dans lequel on opère. Après une ébullition d'une heure environ, au bain-marie et à reflux, la liqueur est brun verdâtre et tout le chlorure est transformé en une masse verte à peu près insoluble dans le sulfure de carbone; par refroidissement, elle se dépose. Le nouveau corps obtenu, se présente en cristaux microscopiques verdâtres à peu près insolubles dans la ligroïne, le sulfure et le tétrachlorure de carbone, fondant vers 106-109° en se

décomposant, assez altérables à l'air humide. Le chloroforme l'attaque en donnant lieu à un dégagement d'acide chlorhydrique et à la formation d'un produit violet, résultant très probablement de la condensation des 2 corps. L'alcool le dissout en le décomposant. Projeté dans l'eau, il se détruit avec violence en régénérant l'aldéhyde cinnamique et le chlorure d'aluminium en solution aqueuse plus ou moins dissocié.

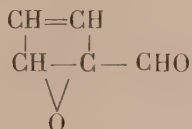
Un dosage de chlore et d'alumine dans cette solution, donnant les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6. 2 \text{C}^6 \text{H}^7 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$
Chlore %	38,92	40,03
Aluminium %	10,73	10,37

la formule de la combinaison est :



ALDÉHYDE PYROMUCIQUE OU FURFUROL



Du chlorure d'aluminium projeté dans du furfurol, se dissout avec élévation de température et sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique. Après quelques additions la liqueur s'épaissit et empêche l'action de nouvelles quantités de chlorure. Abandonnée à elle-même, elle reste visqueuse. Cette expérience répétée en présence de sulfure de carbone, fournit des résultats un peu plus nets. On

ajoute peu à peu 7 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium pulvérisé à 5 gr. de furfurool (2 mol.), dissous dans 125^{cc} de sulfure de carbone. La liqueur s'échauffe et brunit immédiatement, le chlorure disparaît en donnant naissance à une huile brunâtre plus dense que le sulfure de carbone. On complète la réaction en chauffant pendant 20 à 25 minutes au bain-marie et on obtient par refroidissement une matière résineuse, noire, constituant la combinaison double. Cette combinaison est à peu près insoluble dans la ligroïne, le sulfure et le tétrachlorure de carbone. L'alcool la dissout en la décomposant. Elle est très altérable à l'air humide. Projetée dans l'eau, elle se détruit avec violence, lorsqu'elle est récemment préparée en régénérant l'aldéhyde pyromucique. Abandonnée quelque temps à elle-même, elle subit une transformation et sa décomposition est différente. Il se forme des produits de condensation du furfurool et une matière charbonneuse.

L'analyse de ce produit, certainement impur, donne des résultats se rapprochant des nombres correspondant à 2 molécules d'aldéhyde pour 1 de chlorure d'aluminium.

ALDÉHYDE SALICYLIQUE

La combinaison que donne cette aldéhyde avec le chlorure d'aluminium, s'effectuant avec élimination d'acide chlorhydrique, sera étudiée avec les phénols.

CHAPITRE III

CÉTONES PROPREMENT DITES

J'ai divisé ce chapitre en 3 paragraphes, étudiant successivement les combinaisons du chlorure d'aluminium avec les cétones grasses, les cétones mixtes et les cétones aromatiques.

I. Cétones grasses

Les combinaisons que j'ai obtenues avec ces cétones sont liquides et par suite ne présentent pas une garantie de pureté aussi grande que les combinaisons cristallisées.

ACÉTONE ORDINAIRE [Propanone]

Lorsqu'on ajoute du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé à de l'acétone, il se dissout en produisant un bruit analogue à celui d'un fer rouge plongé dans l'eau.

La liqueur s'échauffe et brunit, on obtient finalement une masse noire qui décomposée par l'eau donne de l'oxyde de mésityle et de la phorone, comme l'a indiqué M. Louise (1). En présence de sulfure de carbone, la réaction bien que moins vive est la même. Je n'ai pu obtenir cette combinaison assez pure pour la soumettre à l'analyse.

BUTYRONE [Heptanone]

Lorsqu'on ajoute 1 molécule de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé à 2 molécules de butyrone, il se pro-

(1) C. R. t. 95, p. 602. Année 1882.

duit une élévation de température assez considérable, sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique. La liqueur obtenue soumise au refroidissement dans un mélange de glace et de sel ou dans le chlorure de méthyle bouillant devient visqueuse mais ne cristallise pas. L'eau agit sur elle avec violence en régénérant la butyrone. Soumise à la distillation dans le vide, elle se décompose, donne de la butyrone, de l'acide chlorhydrique et des produits résultant de l'action à chaud du chlorure d'aluminium sur la butyrone. Dans le ballon à distillation, reste un mélange de charbon et d'alumine.

En présence de sulfure de carbone, le résultat obtenu est analogue.

On dissout 20 gr. (2 mol.) de butyrone dans 200^{cc} de sulfure de carbone et on ajoute peu à peu 23 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium. Il se produit une réaction assez vive que l'on modère en plongeant le ballon dans l'eau froide. Le chlorure d'aluminium disparaît sans dégagement d'acide chlorhydrique, et une huile brunâtre, à peu près insoluble dans le sulfure de carbone, se forme à la surface. On complète la combinaison en chauffant pendant 1 heure environ au bain-marie à reflux. On verse le mélange dans un décanteur et on lave plusieurs fois, avec du sulfure de carbone saturé d'acide chlorhydrique sec, le produit huileux pour le priver de l'excès de butyrone et l'obtenir à peu près pur.

Ce nouveau corps constitue un liquide brunâtre, devenant visqueux, dans le chlorure de méthyle bouillant, se décomposant sous l'influence de la chaleur et très altérable à l'air humide, il s'y recouvre d'une pellicule d'alumine. Il est insoluble dans la ligroïne, le sulfure et le tétrachlorure de carbone, soluble en toutes proportions dans le chloroforme. L'alcool absolu le dissout en le décomposant avec une élévation de température telle qu'il entre

en ébullition. L'eau agit violemment, régénère la butyrone et le chlorure d'aluminium qui reste en solution.

Soumis à l'analyse après lavages répétés au sulfure de carbone, il a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{Al}^2 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^3 \text{H}^7 \text{CO C}^3 \text{H}^7$.
Chlore %	41,65.	42,94.
Aluminium %	12,21	11,08.

Bien qu'il existe quelques différences entre les chiffres trouvés, et les nombres calculés, on peut néanmoins lui assigner la formule $\text{Al}^2 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^3 \text{H}^7 \text{CO C}^3 \text{H}^7$.

MÉTHYLNONYLCÉTONE [Méthyle décanone]

Cette cétone a été extraite de l'essence de Rue au moyen de sa combinaison bisulfite ammoniacale.

Comme avec la butyrone, on obtient en ajoutant à 2 mol. de méthylnonylcétone, 1 molécule de chlorure d'aluminium, un liquide rouge sirupeux, ne se solidifiant pas dans le chlorure de méthyle bouillant et régénérant la cétone lorsqu'on le traite par l'eau.

Soumis à la distillation, il donne avec dégagement d'acide chlorhydrique un liquide incolore ne se décomposant pas par l'eau. Ce liquide, redistillé, fournit en grande partie du nonane bouillant à 148° et des hydrocarbures de condensation en carbone plus élevée. La méthylnonylcétone s'est donc trouvée détruite par le chlorure d'aluminium à chaud.

Si on dilue l'acétone avec du sulfure de carbone, pour modérer la réaction, on obtient une solution rouge que l'on prive ultérieurement par distillation du sulfure de carbone. Le résidu, formé par un liquide huileux rouge foncé, est lavé plusieurs fois à la ligroïne pour enlever

l'excès de méthylnonylcétone. Il est soluble en toutes proportions dans le chloroforme, le sulfure et le tétrachlorure de carbone. L'alcool le dissout en le décomposant, mais avec moins de violence que la combinaison obtenue avec la butyrone. Exposé à l'air humide, il se recouvre d'une pellicule d'alumine due à une décomposition partielle. L'eau produit un effet semblable, mais plus rapidement et avec élévation de température. La méthylnonylcétone est régénérée et le chlorure d'aluminium reste en solution plus ou moins dissocié. Soumis à l'analyse, il donne :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^2 \text{Cl}^6, 2 \text{CH}^3 - \text{CO} - \text{C}^6 \text{H}^{19}$
Chlore %	33,98	35,03
Aluminium %	10,20	9,04

II. Acétones mixtes

La plupart des combinaisons doubles cristallisées des cétones avec le chlorure d'aluminium, combinaisons que nous avons signalées, M. Louise et moi (1), ont été obtenues dans l'application de la méthode de MM. Friedel et Crafts. Leur différence de solubilité dans le sulfure de carbone permet en général une séparation facile des différents isomères qui prennent naissance simultanément dans la réaction. J'ai vérifié ultérieurement pour certaines cétones que la combinaison directe avait lieu également et que les produits obtenus, n'étaient pas imprégnés de liquides visqueux, provenant d'une décomposition partielle. L'opération est plus rapide et par suite l'action décomposante de la chaleur n'a pas le temps de s'exercer.

De plus, j'ai montré, ainsi que je l'ai déjà indiqué aux chlorures d'acides (2), qu'il est préférable de former au

(1) C. R. 7 juin 1892.

(2) Cette thèse, p. .

préalable la combinaison du chlorure d'aluminium avec le chlorure d'acide et de faire réagir ensuite l'hydrocarbure en solution sulfocarbonique.

ETHYLE PHÉNYLE CÉTONE [Phène éthanone]

Le chlorure d'aluminium se dissout dans l'acétophénone avec élévation de température et formation d'un liquide brun qui se décompose très facilement en dégageant de l'acide chlorhydrique, lorsqu'on le chauffe pour introduire de nouvelles quantités de chlorure. En opérant en présence de sulfure de carbone, on obtient la combinaison cristallisée.

On dissout 10 gr. (2 mol.) d'acétophénone dans 100^{cc} de sulfure de carbone et on ajoute peu à peu à froid, 11 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. Il disparaît en partie sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique et le liquide entre en ébullition, par suite de la combinaison. On complète cette dernière, en chauffant pendant 1/4 d'heure environ au bain-marie, à reflux et on abandonne au repos. La liqueur se sépare en deux couches, l'une est brune et formée de la combinaison double, l'autre plus légère est une dissolution d'une partie de cette combinaison dans le sulfure de carbone. Après l'avoir décantée dans un matras rempli d'acide chlorhydrique sec, on l'abandonne au refroidissement; elle laisse déposer de petites écailles, blanches, nacréées, onctueuses au toucher, jaunissant à la lumière, très altérables à l'air humide, fondant à 55° et se décomposant déjà à 57°. Elles sont peu solubles dans le sulfure de carbone, soluble dans le chloroforme, insolubles dans la ligroïne et le tétrachlorure de carbone. L'alcool absolu les décompose en s'emparant de leur chlorure d'aluminium avec élévation de température. Traitées par l'eau, elles régénèrent l'acé-

tophénone assez vivement. Soumises à l'analyse, elles donnent :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{CH}^3 - \text{CO}, - \text{C}^6 \text{H}^5$
Chlore %	41,24	41,92
Aluminium %	11,01	10,82

La couche inférieure brune qui s'est solidifiée peut fournir lorsqu'on la traite à l'ébullition par le sulfure de carbone, une liqueur abandonnant par refroidissement une nouvelle quantité de cristaux.

MÉTHYL-BIPHÉNYLE CÉTONE MÉTA [Biphényléthanone]

On ajoute peu à peu 4 gr. 35 (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé à une dissolution de 5 gr. (2 mol.) de biphényle et de 3 gr. (2 mol.) de chlorure d'acétyle dans 150^{cc} de sulfure de carbone, chauffée au bain-marie et à reflux. Le chlorure disparaît et la liqueur se colore en jaune-brun avec une légère fluorescence verte. Après 1 heure environ d'ébullition, on a recueilli 1 gr. 5 (th. 1, 2) d'acide chlorhydrique et la réaction est terminée. La liqueur bouillante est décantée dans un matras plein d'acide chlorhydrique gazeux et sec, elle est chauffée afin de redissoudre le précipité formé, puis abandonnée à un refroidissement lent. La combinaison double se dépose, on l'essore entre 2 plaques de porcelaine poreuse placées au-dessus de paraffine sous une cloche à air sec. Elle se présente alors en fines aiguilles de couleur jaune verdâtre rougissant à la lumière, très altérables à l'air humide, fondant à 80° et se décomposant vers 85°. Elles sont très solubles dans le sulfure de carbone et le chloroforme à chaud solubles dans l'alcool absolu avec décomposition, insolubles dans la légroïne et le tétrachlorure de carbone. Projetées dans

l'eau, elles donnent un corps blanc et du chlorure d'aluminium en solution plus ou moins dissocié.

Leur analyse a conduit aux résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{Al}^2 \text{Cl}^6 2 \text{C} \text{H}^3 \text{CO} \text{C}^{12} \text{H}^6$.
Chlore %	31,93	32,27
Aluminium %	9,01	8,33

Le composé blanc cristallisé dans l'alcool, fond à 121°. C'est le méta acétyldiphényle préparé par M. Adam (1).

(1) Adam. *Thèse inaugurale*. Paris.

Oxydé par le mélange chromique, il donne l'acide métaphénylbenzoïque, fondant à 161°.

MÉTHYLNAPHTYLCÉTONE β . [Naphtalène éthylone]

Ou chauffe au bain-marie et au réfrigérant ascendant 5 gr. (2 mol.) de naphtalène et 5 gr. (Th. 3 gr. pour 2 mol.) de chlorure d'acétyle en solution dans 200^c de sulfure de carbone et on introduit peu à peu 5 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. Chaque addition provoque un dégagement d'acide chlorhydrique, la liqueur prend une teinte brune avec fluorescence verte et le chlorure disparaît. Lorsque la quantité théorique (1gr. 4) d'acide chlorhydrique s'est dégagée, ce qui exige environ 3 h. 1/2 d'ébullition continue, on décante la liqueur dans un matras rempli d'acide chlorhydrique gazeux et sec et on l'abandonne au refroidissement,

Le produit qui a pris naissance cristallise en fines aiguilles flexibles, vert jaunâtre ; privées de sulfure de carbone, elles sont très altérables à l'air et fondent à 90° en se décomposant. Elles sont très solubles à chaud dans le sulfure de carbone et le benzène, peu solubles dans le chloroforme et la ligroïne, insolubles dans le tétrachlorure de

carbone. L'alcool absolu les dissout avec une élévation de température assez considérable surtout s'il est en petite quantité. Lorsqu'elles sont récemment préparées elles sont décomposées par l'eau avec violence; le chlorure d'aluminium reste en solution et il se forme à la surface une couche huileuse se solidifiant peu à peu. Ce produit après cristallisation dans l'alcool fond à 49-51°, et constitue la méthyl-naphtyl cétone β .

Soumises à l'analyse, elles donnent :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^3, 2 \text{CH}^3 - \text{CO} - \text{C}^{10} \text{H}^7$.
Chlore %	34,92	35,03
Aluminium %	9,86	9.04

PROPYLE BIPHÉNYLE CÉTONE PARA

Cette cétone n'a pas encore été signalée, je l'ai obtenue en décomposant sa combinaison double avec le chlorure d'aluminium, combinaison dont la préparation est la suivante :

On dissout 5 gr. (2 mol.) de biphenyle et 3 gr. 45 (2 mol.) de chlorure de butyryle dans 200^{cc} de sulfure de carbone on chauffe au bain-marie, à reflux et on introduit en 2 fois 4 gr. 35 (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. De l'acide chlorhydrique se dégage, la liqueur brunit et le chlorure d'aluminium se dissout. Après 1/2 heure environ d'ébullition, la quantité théorique, 1 gr. 45, d'acide chlorhydrique étant recueillie, on décante la solution brune à fluorescence verte dans un matras rempli d'acide chlorhydrique sec et on chauffe légèrement afin de redissoudre ce qui a pu se précipiter. Par refroidissement la combinaison se dépose en fines aiguilles vert tendre, jaunissant à la lumière, fondant à 95° en se décomposant. Elles communiquent une magnifique

fluorescence verte aux liquides qui les dissolvent, sulfure de carbone, chloroforme, benzène et toluène. Elles sont insolubles dans la ligroïne et le tétrachlorure de carbone. Traitées par l'alcool, elles se dissolvent avec décomposition la liqueur évaporée abandonne le butyryle-biphényle mélangé d'alumine.

Projetées dans l'eau, elles donnent avec une assez grande violence une solution de chlorure d'aluminium et un corps solide blanc qui après cristallisation dans l'alcool fond à 94°. C'est le butyryle-biphényle para que j'étudierai dans un autre chapitre.

Soumises à l'analyse, elles donnent :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^3, 2 \text{C}^3 \text{H}^7 - \text{CO} - \text{C}^{12} \text{H}^9$
Chlore %	29,01	29,72
Aluminium %	8,12	7,68

PROPYLENAPHTYLECÉTONE β

Ce corps que j'avais isolé dès le 1^{er} avril 1894, mais sur lequel je n'avais fait aucune communication, vient d'être séparé de son isomère au moyen de l'acide picrique par M. Rousset (1) qui en a commencé l'étude. Ce chimiste obtient le mélange des 2 propylaphtylcétone, sur lequel il fait agir l'acide picrique, par la méthode de MM. Friedel et Crafts. En opérant par cette même méthode, mais me plaçant dans certaines conditions, j'ai préparé avec un rendement de 68 % une combinaison très bien cristallisée. Décomposée par l'eau elle fournit une huile brunâtre se solidifiant par refroidissement et donnant, après une seule cristallisation dans l'alcool des cristaux transparents de propylaphtylcétone β pure, fondant à 51°.

(1) Bull. Soc. Chim. 3^e Série, t. XV, p. 63.

Dans ce cas, comme dans bien d'autres, le chlorure d'aluminium se portant de préférence sur un des isomères qui prennent naissance dans la réaction, permet de l'isoler immédiatement et sans distillation.

5 gr. (2 mol.) de naphthalène en solution dans 150^{cc} de sulfure de carbone sont additionnés de 4 gr. (2 mol.) de chlorure de butyryle et dans le mélange chauffé au bain-marie à reflux, on introduit peu à peu 5 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et le chlorure d'aluminium disparaît, donnant un liquide brun à fluorescence verte. Après 2 heures environ d'ébullition, la quantité théorique (1 gr. 4) d'acide chlorhydrique s'est dégagée et le produit cristallise déjà à chaud. On décante dans un matras rempli d'acide chlorhydrique gazeux sec et on abandonne à un refroidissement lent.

La combinaison double qui se dépose, privée de sulfure de carbone, au moyen de paraffine, se présente en petites aiguilles vert foncé, noircissant à la lumière, très altérables à l'air humide, fondant à 92°-95° et se décomposant vers 97°. Elles sont très solubles dans le chloroforme, solubles dans le sulfure de carbone, peu solubles dans le tétrachlorure de carbone, insolubles dans la ligroïne.

L'alcool absolu les dissout en les décomposant et la liqueur obtenue abandonne à l'évaporation des cristaux de propyl-naphtylcétone β et de l'alumine.

Projetées dans l'eau, elles sont détruites avec une assez grande violence, lorsqu'elles viennent d'être préparées. Elles fournissent une solution de chlorure d'aluminium et comme je l'ai indiqué plus haut un produit qui après cristallisation dans l'alcool fond à 51° et constitue la propyl-naphtylcétone β .

Leur analyse donne :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^3 \text{H}^7 \text{CO C}^{40} \text{H}^7$
Chlore %	31,85	32,07
Aluminium %	8,82	8,28

III. Acétones aromatiques

BENZOPHÉNONE [Biphénylméthanone]

La combinaison double de benzophénone et de chlorure d'aluminium peut s'obtenir, soit directement en chauffant de la benzophénone et du chlorure d'aluminium en solution sulfocarbonique, soit indirectement dans l'application de la méthode de MM. Friedel et Crafts en faisant agir le chlorure de benzoyle sur un mélange de benzène et de chlorure d'aluminium.

1° On chauffe au bain-marie et à reflux 5 gr. (2 mol.) de benzophénone dissous dans 100^{cc} de sulfure de carbone avec 3^{gr}5 (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. La liqueur jaunit et le chlorure disparaît sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique.

Après 1/2 heure d'ébullition, on abandonne au refroidissement la solution limpide et la combinaison double cristallise.

Elle est parfois souillée d'une huile brune si on chauffe trop longtemps.

Ce premier mode opératoire est supérieur à celui que je vais maintenant indiquer : il est plus rapide et donne un produit plus pur.

2° On dissout 25 gr. (2 mol.) de benzène et 45 gr. (2 mol.) de chlorure de benzoyle dans 100^{cc} de sulfure de carbone, on chauffe à reflux entre 40 et 50° et on introduit peu à peu 42 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et

pulvérisé. La liqueur se colore en jaune, le chlorure disparaît et, à chaque addition, il se dégage de l'acide chlorhydrique. Après 45 à 46 heures d'ébullition, la quantité d'acide recueillie (10 gr.) [th. 11 gr.] n'augmente plus. On abandonne la liqueur brune au refroidissement et la combinaison double se dépose.

La réaction a lieu en cinq fois moins de temps si on prépare d'abord la combinaison double de chlorure de benzoyle et de chlorure d'aluminium en solution sulfo-carbonique et qu'on fasse agir sur elle le benzène.

Qu'elle soit obtenue par l'une ou l'autre méthode, la combinaison double se présente en aiguilles jaunâtres, fibreuses, atteignant parfois 6 à 8 centimètres de longueur, très altérables à l'air, fondant à 119° et se décomposant à 130°. Elles sont solubles dans le chloroforme, le sulfure et le tétrachlorure de carbone saturés d'acide chlorhydrique, presque insolubles dans la ligroïne. L'alcool absolu les détruit avec élévation de température et dégagement d'acide chlorhydrique. Projetées dans l'eau, elles se décomposent avec violence et régénèrent la benzophénone et le chlorure d'aluminium en solution plus ou moins dissocié,

L'analyse donne les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour
		$\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CO} - \text{C}^6 \text{H}^5.$
Chlore %	32,9	33,7
Aluminium %	8,9	8,7

PARABENZOYLETOLUÈNE

La combinaison double de cette cétone avec le chlorure d'aluminium a été obtenue dans l'application de la méthode de MM. Friedel et Crafts au toluène.

On fait un mélange de 25 gr. (2 mol.) de toluène et de

38 gr. (2 mol.) de chlorure de benzoyle et on dilue avec 100^{cc} de sulfure de carbone. Le tout est placé dans un ballon chauffé au bain-marie et communiquant avec un réfrigérant ascendant muni d'un tube à gaz permettant de recueillir l'acide chlorhydrique qui se dégage, dans une fiole tarée renfermant de l'eau.

On introduit peu à peu dans le liquide bouillant 36 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé au moyen d'un tube large qui traverse le bouchon obturant le ballon. Chaque addition produit un vif dégagement d'acide chlorhydrique et pour obtenir les meilleurs rendements, l'opération doit durer 30 heures environ. Il s'est alors dégagé 9 gr. (th. 9, 7) d'acide chlorhydrique. On abandonne au refroidissement le liquide qui a pris une teinte noire verdâtre et au bout de quelques jours, on constate dans le ballon, une cristallisation abondante qui peut s'effectuer très facilement sur de petits morceaux de bois, introduits préalablement dans la liqueur.

Les cristaux obtenus débarrassés du sulfure de carbone qui les imprègne, au moyen de la paraffine, possèdent une couleur bleu de Prusse, lorsqu'ils viennent d'être préparés. Pulvérisés, ils donnent une poudre verte comparable à de l'iodure mercurieux. A l'air, ils jaunissent par suite de leur décomposition. Ils fondent à 123° et se décomposent vers 130°. Ils sont solubles dans le chloroforme et le sulfure de carbone saturés d'acide chlorhydrique, solubles également dans l'alcool absolu qui les détruit avec élévation de température, à peu près insolubles dans la ligroïne. Traités par l'eau, ils donnent avec violence du chlorure d'aluminium en solution plus ou moins dissocié et un composé pâteux qui distillé fournit un liquide bouillant à 325-327° se concrétant immédiatement en cristaux fondant à 57°. Ce corps constitue le benzoyle toluène para. Oxydé par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique

il m'a donné en effet l'acide benzoylbenzoïque para fondant à 194°.

L'analyse de la combinaison double conduit aux résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour
		$\text{Al}^2 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^3 < \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CO C}^6 \text{H}^3 \end{matrix}$
Chlore %	31,46	32,2
Aluminium %	8,71	8,33

La séparation très facile de cette combinaison double qui permet d'obtenir après décomposition par l'eau, la cétone pure par une simple cristallisation, constitue un avantage appréciable sur le mode opératoire ordinaire : celui-ci fournit en effet un mélange de tous les composés isomériques ayant pris naissance dans la réaction, composés qu'il est nécessaire de soumettre à une distillation fractionnée souvent laborieuse.

BENZOYLE MÉSITYLÈNE

La combinaison double de ce corps avec le chlorure d'aluminium a été préparée indirectement. Son isolement m'a permis d'obtenir après décomposition par l'eau le benzoylmésitylène, pur par une simple cristallisation dans la ligroïne, supprimant ainsi une distillation fractionnée qui fournit un produit restant très longtemps en surfusion.

On dissout 20 gr. (2 mol.) de mésitylène et 23 gr. (2 mol.) de chlorure de benzyle dans 200^{cc} de sulfure de carbone puis on introduit peu à peu dans la liqueur chauffée au bain-marie et à reflux, 23 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. Chaque addition produit un dégagement d'acide chlorhydrique et la liqueur brunit. Après

20 h. d'ébullition continue, la quantité d'acide recueillie 6 gr. 5 (th 6 gr.) n'augmente plus. La liqueur est alors abandonnée au refroidissement et au bout de plusieurs jours, elle laisse déposer des cristaux volumineux de couleur jaune miel. Pulvérisés, ces cristaux donnent une poudre verte fondant à 95° degrés et se décomposant vers 100°. Ils sont altérables à l'air humide, très solubles dans le chloroforme, le sulfure et le tétrachlorure de carbone, peu solubles dans la ligroïne, solubles avec dégagement d'acide chlorhydrique et élévation de température dans l'alcool absolu. Projetés dans l'eau, ils se décomposent violemment lorsqu'ils sont récemment préparés en donnant du benzoylmésitylène fondant à 35-36° après une seule cristallisation dans la ligroïne et du chlorure d'aluminium en solution plus ou moins dissocié.

Leur analyse fournit les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^3 (\text{CH}^3)^3 - \text{CO C}^6 \text{H}^3$
Chlore %	28,98	29,07
Aluminium %	8,03	7,68

Ce même composé double s'obtient en beaucoup moins de temps si on prépare tout d'abord la combinaison de chlorure de benzoyle et de chlorure d'aluminium et qu'on ajoute ensuite peu à peu et à chaud, le mésitylène contenu dans une ampoule à brome.

PARA BENZOYLE BIPHÉNYLE

On dissout 6 gr. (2 mol.) de biphényle et 5 gr. (2 mol.) de chlorure de benzoyle dans 200^{cc} de sulfure de carbone. On chauffe au bain-marie à reflux et on introduit peu à peu 5 gr. 22 (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. Chaque addition de chlorure provoque un dégagement d'acide chlorhydrique qui cesse après 4 h. 1/2

environ d'ébullition. La quantité recueillie est alors 2 gr. (th. 1 gr. 5). La liqueur jaune et limpide est abandonnée à un refroidissement lent et le produit cristallise. Après décantation, on prive les cristaux du sulfure de carbone qui les imprègne en les mettant en présence de paraffine.

Cette combinaison peut aussi se préparer directement 2 gr. (2 mol.) de benzoyle biphényle para, en solution dans 100^{cc} de sulfure de carbone, sont maintenus à l'ébullition à reflux pendant 1 h. environ avec 1 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. La combinaison s'effectue sans dégagement d'acide chlorhydrique, le chlorure d'aluminium disparaît et la liqueur limpide, abandonnée au refroidissement, cristallise.

Qu'il soit obtenu par l'une ou l'autre méthode, le nouveau corps se présente en petites aiguilles jaune miel donnant, par pulvérisation, une poussière jaune de chrome fondant à 129° en se décomposant. Il est altérable à l'air humide, soluble dans le sulfure de carbone, le chloroforme et l'alcool absolu qui le détruit avec élévation de température, insoluble dans la ligroïne et le tétrachlorure de carbone. Projetés dans l'eau, les cristaux blanchissent en conservant leur forme; le résultat de la décomposition est une solution de chlorure d'aluminium plus ou moins dissocié et le para benzoyle diphényle de Goldschmidt fondant à 104° et donnant par oxydation au moyen de l'acide chromique, l'acide para benzoyle benzoïque, dont le point de fusion est à 194°.

Soumise à l'analyse, cette combinaison double donne les résultats suivants :

Trouvé.		Calculé pour	
		$\text{Al}^3 \text{Cl}^3, 2 \text{C}^6 \text{H}^4 \begin{cases} \text{CO C}^6 \text{H}^5 \\ \text{C}^6 \text{H}^5. \end{cases}$	
Chlore %	26,61		27,1
Aluminium %	7,83.		7,01.

BENZOYLE NAPHTALÈNE β [Phényle naphthyle cétone β]

La combinaison double de la phénylnaphtylcétone β et du chlorure d'aluminium a été obtenue dans l'application de la méthode de MM. Friedel et Crafts à la naphthaline et au chlorure de benzoyle. Elle se forme de préférence à son isomère α et permet ainsi d'isoler par une seule cristallisation dans l'alcool ou la ligroïne, après décomposition par l'eau, la benzoyle naphthaline β fondant à 82°. Cette simple opération fournit un produit parfaitement pur avec un rendement de 82 %.

A une dissolution de 25 gr. (2 mol.) de naphtalène et de 25 gr. (2 mol.) de chlorure de benzoyle dans 250^{cc} de sulfure de carbone, on ajoute peu à peu 25 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. Après 15 h. d'ébullition continue, la quantité théorique (7 gr.) d'acide chlorhydrique s'est dégagée et tout le chlorure est entré en solution. On décante la liqueur brune dans un matras plein d'acide chlorhydrique gazeux et sec, et on abandonne à un refroidissement lent ; le produit cristallise.

Si on veut préparer ce même corps directement, on dissout 5 gr. (2 mol.) de benzoyle naphthaline β dans 125^{cc} du sulfure de carbone et on fait bouillir 1 heure environ à reflux avec 2 gr. 5 (1 mol.) de chlorure d'aluminium. Par refroidissement, la liqueur limpide cristallise. Le composé obtenu dans l'un et l'autre cas, privé de sulfure de carbone au moyen de paraffine, se présente en cristaux jaune orangé bien définis fondant à 116° et se décomposant à 120°. Exposés à l'air humide, ils blanchissent tout en gardant leur forme cristalline et se transforment en phényle naphthyle cétone β . Ils sont solubles dans le sulfure de carbone, le benzène, le chloroforme, l'alcool absolu et l'acide acétique, ces deux derniers les décomposent avec une élévation de température due à leur combinaison avec

le chlorure d'aluminium mis en liberté. Traités par l'eau, ils donnent une solution de chlorure d'aluminium et de phénylnaphtylcétone β qui après une simple cristallisation dans l'alcool, fond à 82° et se trouve complètement pure.

Soumis à l'analyse, ils ont donné :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^{10} \text{H}^7 \text{CO C}^6 \text{H}^5$
Chlore %.	28,67	29,09
Aluminium %.	7,85	7,51

BENZOYLE RÉTÈNE

Lorsqu'on fait agir du chlorure de benzoyle sur du rétène en solution sulfocarbonique ; d'après la méthode de MM. Friedel et Crafts, on constate après un certain nombre de tâtonnements que pour obtenir le meilleur rendement en cétone, il faut pour 2 mol. de chacun des corps, employer 1 mol. de chlorure d'aluminium. Ce chlorure forme une combinaison double avec un des benzoyle rétène qui peuvent prendre naissance et cette combinaison traitée par l'eau donne un produit unique et complètement pur après une simple cristallisation dans la ligroïne ou l'alcool.

Voici le meilleur mode opératoire. On dissout 50 gr. (2 mol.) de rétène et 30 gr. (2 mol.) de chlorure de benzoyle dans 250^{cc} de sulfure de carbone, on chauffe au bain-marie à reflux et on introduit peu à peu 29 gr. 5 (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. La liqueur rougit fortement, le chlorure se dissout et de l'acide chlorhydrique se dégage. Après 20 h. environ d'ébullition, la quantité théorique 7 gr. 8 de cet acide a été recueillie. On abandonne alors au refroidissement et le produit cristallise. La liqueur décantée et concentrée par distillation donne de nouveaux cristaux. Le rendement est de 75 %. Les cristaux recueillis

décomposés par l'eau fournissent une substance jaunâtre qui cristallise dans l'alcool en petites aiguilles fusibles à 114° et qui constitue un benzoyle rétène.

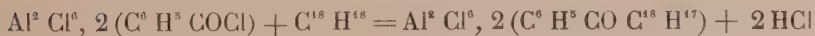
Si on opère à la façon habituelle, c'est-à-dire si on traite par l'eau toute la solution sans avoir attendu sa cristallisation, le produit obtenu après lavage à l'acide chlorhydrique et à l'eau ne cristallise pas, et ne peut-être purifié par distillation fractionnée, son point d'ébullition étant très élevé (supérieur à 400°). La préparation de cette cétone est alors à peu près impossible, si on n'isole pas la combinaison double.

La connaissance de ces nouveaux composés rend donc de grands services dans la préparation des cétones de condensation en carbone très élevée.

On peut réduire d'une façon très notable, le temps de l'opération en préparant tout d'abord la combinaison double de chlorure d'aluminium et de chlorure de benzoyle, puis faisant agir sur elle, le rétène en solution sulfocarbonique.

On fond ensemble 28 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium et 28 gr. (2 mol.) de chlorure de benzoyle, puis on ajoute peu à peu après refroidissement 50 gr. (2 molécules), de rétène en solution dans 200^c de sulfure de carbone. On chauffe au bain-marie et à reflux, la liqueur rougit et de l'acide chlorhydrique se dégage. Après 2 heures d'ébullition la réaction est terminée, on a recueilli 7 gr. d'acide chlorhydrique (Th. 7, 8). On abandonne au refroidissement et la liqueur cristallise.

L'équation suivante :



rend compte de la réaction.

Enfin, on peut effectuer la combinaison directe des 2 corps en chauffant en solution sulfocarbonique 2 molécules de benzoyle rétène avec une molécule de chlorure d'aluminium.

Le nouveau composé se présente en cristaux rouges bien définis, pouvant atteindre 4 ou 5 centimètres de longueur, fusibles à 150°, en un liquide brun, se décomposant à 155°, solubles dans le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme et l'alcool absolu qui les décompose avec élévation de température, insolubles dans la ligroïne et le tétrachlorure de carbone. Exposés à l'air humide, ils jaunissent lentement à la surface par suite d'une décomposition partielle. L'eau agit beaucoup plus rapidement, mais sans violence, elle donne du chlorure d'aluminium plus ou moins dissocié qui reste en solution et du benzoyle-rétène fondant à 114° après une première cristallisation dans l'alcool. J'étudierai ce corps dans un autre chapitre.

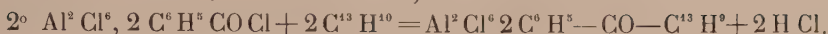
Soumis à l'analyse, ils donnent les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CO} - \text{C}^{18} \text{H}^{17}$
Chlore %	22,03	22,5
Aluminium %	6,30	5,82

BENZOYLE FLUORÈNE

Pour obtenir la combinaison double du benzoylefluorène et de chlorure d'aluminium, on fait agir à chaud 2 mol.) de fluorène en solution sulfocarbonique sur 1 molécule du composé d'addition du chlorure de benzoyle et du chlorure d'aluminium, ou bien :

On dissout 5 gr. (2 mol.) de fluorène et 4 gr. (2 mol.) de chlorure de benzoyle dans 250^{cc} de sulfure de carbone, on chauffe au bain-marie, à reflux et on introduit 4 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. Il se produit les 2 phases suivantes :



La liqueur brunit et après une heure d'ébullition, la quantité théorique, 1 gr., d'acide chlorhydrique s'étant dégagée, la réaction est terminée. On décante la solution bouillante dans un matras plein d'acide chlorhydrique sec et on abandonne à un refroidissement lent.

Le produit cristallise avec un rendement de 74 %, en petites écailles brun jaunâtre que l'on prive de sulfure de carbone par un séjour en présence de paraffine. Elles fondent à 163-165° en se décomposant et sont altérables à l'air humide, elles sont solubles dans le sulfure de carbone, peu solubles dans le tétrachlorure de carbone, très solubles dans le chloroforme et l'alcool absolu qui les décompose avec élévation de température, en s'emparant du chlorure d'aluminium, insolubles dans la ligroïne. L'eau agit sur elles avec violence lorsqu'elles viennent d'être préparées, en donnant une solution de chlorure d'aluminium et un produit jaunâtre qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 124°. C'est un benzoyle fluorène que j'étudierai dans un autre chapitre et qu'il est difficile d'obtenir pur si on décompose immédiatement la solution sulfocarbonique sans attendre sa cristallisation. Dans ce cas encore, le chlorure d'aluminium permet d'isoler d'une façon nette et avec un excellent rendement un des benzoyle fluorène qui peuvent prendre naissance.

L'analyse de la combinaison double a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour
		$\text{Al}^3 \text{ Cl}^6, 2 \text{ C}^6 \text{ H}^5 - \text{CO} - \text{C}^{43} \text{ H}^9$
Chlore %	25,98.	26,36
Aluminium %	7,02.	6,80.

BENZOYLE ACÉNAPHTÈNE

La combinaison double avec le chlorure d'aluminium s'obtient comme celle du benzoyle fluorène, soit par l'action à chaud de 2 molécules d'acénaphène en solution sulfocarbonique sur 1 molécule du composé d'addition du chlorure d'aluminium et du chlorure de benzoyle, soit dans l'application de la méthode de MM. Friedel et Crafts.

Dans une dissolution de 5 gr. (2 mol.) d'acénaphène et de 4 gr. 5 (2 mol.) de chlorure de benzoyle, chauffée à reflux, on introduit peu à peu 4 gr. 35 (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. La liqueur brunit, de l'acide chlorhydrique se dégage et, après 1 heure environ d'ébullition, la quantité théorique (1 gr. 15) de cet acide a été recueillie. La réaction est alors terminée et il suffit d'abandonner à un refroidissement lent pour que la combinaison cristallise.

Elle se présente en petites aiguilles courtes rouge foncé fusibles à 140-142°, se décomposant à 145°, altérables à l'air humide, légèrement solubles dans le sulfure et le tétrachlorure de carbone, plus solubles dans le chloroforme et l'alcool absolu qui les décompose comme tous les composés d'addition en s'emparant de leur chlorure d'aluminium, insolubles dans la ligroïne. Traitées par l'eau, elles permettent d'isoler un composé solide brunâtre qui, après purification par cristallisation dans la ligroïne et l'alcool, fond à 98° et constitue un benzoyle acénaphène.

Soumises à l'analyse, elles donnent :

Trouvé		Calculé pour
		$\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^3 - \text{CO} - \text{C}^{12} \text{H}^9$
Chlore %	26,89	27,16
Aluminium %	7,79	7,01

BENZOYLE PHÉNANTHRÈNES

En appliquant la méthode de MM. Friedel et Crafts au phénanthrène et au chlorure de benzoyle, j'ai obtenu 2 combinaisons doubles distinctes correspondant à 2 benzoyle-phénanthrènes isomériques. Ces 2 combinaisons s'isolent très facilement, car l'une est beaucoup plus soluble que l'autre et se présente en cristaux de couleur différente. Ici encore le chlorure d'aluminium permet une séparation nette de produits qu'on ne pourrait obtenir que très difficilement par la méthode ordinaire.

On dissout 10 gr. (2 mol.) de phénanthrène et 7 gr. 8 (2 mol.) de chlorure de benzoyle dans 150^{cc} de sulfure de carbone; on chauffe au bain-marie à reflux et on ajoute peu à peu 7 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium. Ce dernier se dissout, la liqueur brunit et il se dégage 2 gr. (2 mol.) d'acide chlorhydrique. Après 2 h. 1/2 d'ébullition continue, la réaction est terminée et la solution brune, abandonnée à un refroidissement lent laisse déposer des cristaux bruns correspondant à la combinaison double d'un benzoyle-phénanthrène que je désignerai par la lettre α .

La liqueur séparée de ces cristaux et légèrement évaporée par distillation du sulfure de carbone, laisse cristalliser à son tour de fines aiguilles rouges correspondant à la combinaison d'un second benzoyle-phénanthrène β . S'il se dépose en même temps une petite quantité de la combinaison précédente, on sépare mécaniquement les deux séries de cristaux, opération que leur différence de couleur permet d'effectuer sans difficulté.

La combinaison double du benzoyle phénanthrène α e du chlorure d'aluminium se présente tantôt en aiguilles brunes, tantôt en petites écailles également brunes groupées autour d'un centre commun. Elle fond à 125-127° et

se décompose vers 130° avec formation d'une masse charbonneuse. Elle est altérable à l'air humide, soluble dans le sulfure de carbone et le chloroforme saturés d'acide chlorhydrique, insolubles dans la ligroïne et le tétrachlorure de carbone. L'alcool absolu la dissout en la décomposant. Traitée par l'eau, elle donne une solution de chlorure d'aluminium et un produit solide jaunâtre fondant après cristallisation dans l'alcool à 123-124° et constituant le benzoyle phénanthrène α que j'étudierai plus loin.

Soumise à l'analyse, elle donne les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^5 \text{CO C}^{14} \text{H}^9$
Chlore %	24,83	25,6
Aluminium %	7,05	6,6

La combinaison double du benzoyle phénanthrène β est en fines aiguilles rouge cerise, altérables à l'air humide, fondant à 190° en se décomposant. Elles sont assez solubles dans le sulfure de carbone et l'alcool absolu qui les décompose en s'emparant du chlorure d'aluminium, peu solubles dans le chloroforme, insolubles dans la ligroïne et le tétrachlorure de carbone.

L'eau agit sur elles avec violence lorsqu'elles viennent d'être préparées, on obtient une solution de chlorure d'aluminium plus ou moins dissocié et un produit blanc, le benzoyle phénanthrène β , fondant après cristallisation dans l'alcool à 108°.

Soumises à l'analyse, elles donnent des résultats analogues aux précédents.

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^5, \text{CO C}^{14} \text{H}^9$
Chlore %	25,03	25,6
Aluminium %	6,95	6,6

Les deux combinaisons sont donc bien isomériques, elles répondent toutes deux à la même formule. Avec le mode opératoire employé plus haut, c'est la combinaison brune du benzoyle phénanthrène α qui domine, elle forme les $\frac{4}{5}$ du produit total.

BENZOYLE ANTHRACÈNES

L'anthracène, comme son isomère, le phénanthrène, a donné deux combinaisons doubles distinctes dans l'application de la méthode de MM. Friedel et Crafts. Elles correspondent à deux benzoyle anthracènes qu'il m'a été ainsi permis d'isoler et que je désignerai par les lettres α et β . Voici leur mode de préparation :

7 gr. (2 mol.) d'anthracène et 5 gr. 4 (2 mol.) de chlorure de benzoyle, en solution dans 400 cent. cubes de sulfure de carbone et chauffés au bain-marie à reflux sont additionnés par petites portions de 5 gr. 25 (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. La solution prend une teinte lie de vin et de l'acide chlorhydrique se dégage. Après 3 h. environ d'ébullition, le dégagement gazeux cesse, l'opération est terminée. On abandonne au refroidissement la solution décantée dans un matras plein d'acide chlorhydrique gazeux et sec, elle laisse déposer des cristaux noir verdâtre de la combinaison double correspondant au benzoyle anthracène. La liqueur décantée et évaporée par distillation d'une partie du sulfure de carbone, abandonne de nouvelles aiguilles noires, mais accompagnés cette fois de quelques cristaux rouge vermillon très bien définis que l'on sépare mécaniquement de la masse privée de sulfure de carbone. Ils correspondent au benzoyle anthracène β .

Cette combinaison rouge n'entre que pour le $\frac{1}{10}$ seulement dans le produit total, les cristaux noirs étant obtenus avec un rendement de 85 %.

La combinaison double de la phénylanthranylecétone α avec le chlorure d'aluminium se présente soit en fines aiguilles noires, soit en cristaux également noirs ayant l'apparence de feuilles de fougère. Pulvérisés, ils donnent une poudre verte, fusible à 174° et décomposable à 180° avec carbonisation. Exposés à l'air humide, ils verdissent puis jaunissent sans changer de forme, ils sont alors transformés en phénylanthranylecétone. Ils sont solubles dans le sulfure de carbone et la benzine; saturés d'acide chlorhydrique sec, avec coloration rouge vineux solubles dans l'alcool absolu qui les décompose et abandonne par évaporation du benzoyle anthracène souillé d'alumine; insolubles dans le chloroforme, la ligroïne et le tétrachlorure de carbone. Projetés dans l'eau, ils se décomposent vivement avec mise en liberté d'un produit jaune constituant la phénylanthranylecétone fondant après cristallisation dans l'alcool à $143-144^{\circ}$.

Soumis à l'analyse, ils donnent :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CO} - \text{C}^6 \text{H}^5$.
Chlore %	25,12	25,6
Aluminium %	7,5	6,6

La combinaison double isomérique que j'ai toujours obtenue en petite quantité, se présente en cristaux rouge vermillon fondant à 137° en se décomposant, bien définis, beaucoup plus altérables à l'air humide que les précédents, très solubles dans le sulfure de carbone et le chloroforme saturés d'acide chlorhydrique sec, très solubles dans l'alcool absolu qui leur fait subir une décomposition identique à celle du produit correspondant à l'isomère, insoluble dans la ligroïne et le tétrachlorure de carbone.

L'eau agit sur eux avec une assez grande violence

orsqu'ils sont récemment préparés, donnant ainsi du chlorure d'aluminium en solution, plus ou moins dissosocié et un produit blanc cristallisé en fines aiguilles soyeuses fondant à 94° et constituant un benzoyle-anthracène β .

L'analyse de ce composé rouge donne les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour
		$\text{Al}^3 \text{Cl}^6 \cdot 2 \text{C}^{10} \text{H}^8 \text{CO} \text{C}^{14} \text{H}^8$
Chlore %	24,96	25,6
Aluminium %	7,03	6,6

Il possède bien la même formule que le précédent.

CAMPBRE ORDINAIRE

Lorsqu'on chauffe au bain-marie vers 70 à 80°, 2 molécules de camphre et 1 mol. de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé, il se produit une réaction vive sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique ; la masse se liquéfie en partie. En chauffant vers 110-120° on complète la réaction, et on obtient un liquide bien homogène, qui par refroidissement se prend en une masse cristalline jaune brun ; cette dernière traitée par l'eau régénère le camphre.

Cette expérience répétée en présence de sulfure de carbone, donne un produit qui varie avec la quantité de sulfure employée. Les proportions suivantes :

Camphre	10 gr. (2 mol.)
Chlorure d'aluminium	8 gr. (1 mol.)
Sulfure de carbone	300 ^{cc}

fournissent une poudre blanche cristalline dont la composition dépend du temps pendant lequel on a maintenu l'ébullition, mais qui s'écarte peu de celle correspondant à la formule $\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 3 \text{C}^{10} \text{H}^{10} \text{O}$.

En opérant au contraire de la manière suivante avec 100^{cc} de sulfure de carbone seulement, on obtient une combinaison bien définie de 1 molécule de chlorure d'aluminium et de 2 molécules de camphre.

Dans un ballon de 250^{cc} environ pouvant être chauffé au bain-marie et communiquant avec un réfrigérant ascendant, on met une dissolution de 10 gr. (2 mol.) de camphre dans 100^{cc} de sulfure de carbone et on ajoute peu à peu à froid 8 gr. 8 (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. Il se forme une huile rougeâtre qui monte à la surface et se solidifie. On chauffe à l'ébullition pendant 1/2 heure environ pour achever la réaction et avoir une dissolution complète du produit qui a pris naissance ; puis on abandonne à un refroidissement lent, la liqueur préalablement décantée dans un matras rempli d'acide chlorhydrique sec ; la combinaison double cristallise ; assez souvent la solution reste en sursaturation, il est alors nécessaire d'amorcer la cristallisation, avec une trace du composé obtenu directement sans l'intermédiaire du sulfure de carbone.

Le nouveau corps obtenu privé du sulfure de carbone qui l'imprègne, au moyen de paraffine, se présente tantôt en petits cristaux roses bien définis, tantôt en grandes lamelles légèrement rougeâtres pouvant atteindre de 5 à 6 centimètres de longueur, très altérables à l'air humide et fusibles à 95° avec décomposition. Il est insoluble dans la ligroïne, soluble dans le chloroforme, le benzène, le toluène et le sulfure de carbone, saturés d'acide chlorhydrique sec, et en petite quantité car un excès de dissolvant le dissocie, comme je l'ai indiqué plus haut. L'alcool absolu s'empare de son chlorure d'aluminium, avec élévation de température ; la dissolution obtenue abandonne à l'évaporation du camphre souillé d'alumine. Projeté dans l'eau, il se décompose assez vivement en régénérant le camphre et le

chlorure d'aluminium en solution plus ou moins dissocié.

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6 \text{ 2 C}^{10} \text{H}^{16} \text{O}$
Chlore %	36,73	37,24
Aluminium %	10,53	9,61

Camphre monochloré de M. Cazeneuve

2 molécules de chlorure de camphre et 1 molécule de chlorure d'aluminium anhydre, pulvérisées, se combinent vivement sans dégagement appréciable d'acide chlorhydrique lorsqu'on les chauffe légèrement. Le liquide obtenu se prend par refroidissement en une masse cristalline, régénérant le camphre monochloré sous l'action de l'eau.

En présence de sulfure de carbone, ce nouveau corps se prépare beaucoup mieux cristallisé et plus pur.

On dissout 10 gr. (2 mol.) de camphre monochloré dans 100^{cc} de sulfure de carbone et on ajoute 7 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium. La combinaison s'effectue déjà à froid. On l'achève en maintenant le mélange 10 à 20 minutes à l'ébullition, à reflux, c'est-à-dire jusqu'à complète disparition du chlorure d'aluminium. Si on chauffe trop longtemps, la solution brunit, il se dégage une petite quantité d'acide chlorhydrique et il se forme un produit huileux noirâtre, souillant les cristaux qui se déposent. La liqueur encore bouillante est décantée dans un matras plein d'acide chlorhydrique gazeux sec et abandonnée à un refroidissement lent. Elle laisse cristalliser de grandes lamelles blanches qui, privées de sulfure de carbone, sont onctueuses au toucher, très altérables à l'air humide fondent à 83-84° et se décomposent vers 115°. Elles sont insolubles dans la ligroïne, peu solubles dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, solubles dans le

sulfure de carbone et l'alcool absolu, qui les décompose avec élévation de température. L'eau agit sur elles avec violence lorsqu'elles sont bien privées de sulfure de carbone, et en grande quantité par rapport à elle.

Les produits de la réaction sont du camphre monochloré et du chlorure d'aluminium en solution.

Analysées, elles donnent les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^2 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^{10} \text{H}^{15} \text{Cl} \text{O}$
Chlore %.	32,98	33,22
Aluminium %.	9,23	8,58

CHAPITRE IV

ACÉTONES - PHÉNOLS

PARA BUTYRYLE-PHÉNOL

On chauffe au bain-marie à reflux 10 gr. (2 mol.) de phénol et 11 gr. (2 mol.) de chlorure de butyryle, en solution dans 200^{cc} de sulfure de carbone puis on ajoute peu à peu 14 gr. (1 mol)) de chlorure d'aluminium. Chaque addition provoque un dégagement d'acide chlorhydrique. Après 6 heures environ d'ébullition, on a recueilli 3 gr. 5 de cet acide (Th. 4 gr. pour la formation du butyryle-phénol) et on abandonne au refroidissement. Il se dépose au fond du ballon une huile brunâtre se transformant peu à peu en une masse pâteuse, insoluble dans la ligroïne, le sulfure et le tétrachlorure de carbone, très soluble dans le chloroforme et l'alcool absolu, ce dernier la décomposant avec élévation de température. Très altérable à l'air

humide, elle se décompose avec violence lorsqu'on la traite par l'eau et fournit du para butyryle phénol, fondant à 91°. Il est identique à celui de M. Perkin.

Cette même combinaison double s'obtient lorsqu'on fait agir le chlorure de butyryle sur la combinaison de phénate de chlorure d'aluminium (1) ou lorsqu'on chauffe le phénol avec la combinaison double de chlorure de butyryle-aluminium (2).

BENZOYLE-THYMOL

Jusqu'à présent je n'ai pu isoler la combinaison double de benzoyle - thymol et de chlorure d'aluminium à cause de sa très grande solubilité dans le sulfure de carbone. Si on évapore en partie ce dernier par distillation, la liqueur fortement colorée en rouge devient sirupeuse, mais ne cristallise pas par refroidissement.

BENZOYLE-NAPHTOL α

Dans un ballon de 500^{cc} environ on porte à l'ébullition à reflux 10 gr. (2 mol.) de naphthol α , 9 gr. (2 mol.) de chlorure de benzoyle et 200^{cc} de sulfure de carbone, puis on ajoute peu à peu 8 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. De l'acide chlorhydrique se dégage et lorsque la quantité recueillie est égale à 3 gr. (th. 2 gr 5) on arrête l'opération. Elle a duré 2 heures. Par refroidissement, il se dépose sur les parois et au fond du ballon où on opère, une matière orangée, poisseuse, constituant la combinaison double de benzoyle-naphthol α et de chlorure d'aluminium. Elle est peu soluble dans le sulfure et le tétrachlorure de carbone, insoluble dans la ligroïne,

(1) Voir phénols. Cette thèse.

2) Voir chlorures d'acides. Cette thèse.

légèrement soluble dans le benzène, très soluble dans le chloroforme et l'alcool absolu qui la décompose.

Exposée à l'air, elle se recouvre d'une pellicule d'alumine. Projetée dans l'eau, elle donne avec une assez grande violence, lorsqu'elle est complètement privée de sulfure de carbone, du benzoyle-naphtol α fondant à 65° et du chlorure d'aluminium en solution.

Cette combinaison ne présentant pas un caractère de pureté suffisant, n'a pas été soumise à l'analyse ; elle doit néanmoins répondre à la formule



comme le composé analogue du benzoyle-naphtol β .

BENZOYLE-NAPHTOL β

Les quantités de naphtol β , de chlorure de benzoyle et de chlorure d'aluminium employées pour la préparation de la combinaison double de benzoyle-naphtol β et de chlorure d'aluminium sont exactement les mêmes que celles indiquées à propos du benzoyle-naphtol α le naphtol α étant remplacé par son isomère β . Après 2 heures d'ébullition continue, une huile jaune brunâtre se trouve au fond du ballon et la liqueur surnageante est très fortement colorée en jaune. On décante dans un matras rempli d'acide chlorhydrique gazeux et sec ; par refroidissement, il se dépose de petits cristaux jaunes fondant à 81-84° en se décomposant. Ils sont peu solubles dans le sulfure de carbone, insolubles dans la ligroïne, presque insolubles dans le tétrachlorure de carbone, solubles dans le benzène et l'alcool absolu qui les décompose en s'emparant de leur chlorure d'aluminium, très solubles dans le chloroforme.

Exposés à l'air, ils se dissocient et blanchissent. Traités par l'eau, ils se décomposent sans violence et donnent du

benzoyle-naphtol β fondant à 141° et une solution de chlorure d'aluminium. Ils se forment encore par l'action du naphtol β sur la combinaison double de chlorure de benzoyle-aluminium (1). Soumis à l'analyse, ils donnent:

	Trouvé	Calculé pour
		$\text{Al}^2 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^5 \text{CO} - \text{C}^{10} \text{H}^8 \text{OH}$
Chlore %	26,29	27,8
Aluminium %	7,55	7,19

CHAPITRE V

ETHERS COMPOSÉS

I. — Ethers appartenant à la série grasse

Lorsqu'on projette à froid une mol. de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé dans deux mol. d'éther œnanthique, de butyrate d'éthyle, de butyrate de butyle, de valérianate d'amyle, etc. etc, elle se dissout avec élévation de température et sans dégagement d'acide chlorhydrique. Si on opère en présence de sulfure de carbone, il est nécessaire de chauffer à reflux pendant un temps variable pour assurer la dissolution. Dans les deux cas, on obtient des liquides jaunes ou bruns très altérables à l'air humide et qui, traités par l'eau se décomposent avec violence en régénérant l'éther ayant servi à les préparer.

Ces combinaisons doubles ne cristallisent pas dans le chlorure de méthyle bouillant et ne peuvent-être distillées

(1) Voir chlorures d'acides. Cette thèse.

même dans le vide, sans décomposition, le chlorure d'aluminium agissant comme agent de saponification, lorsqu'on élève la température. On ne peut donc compter assez sur leur pureté pour les soumettre à l'analyse.

De plus, elles sont capables de dissoudre une quantité de chlorure d'aluminium supérieure à celle qui correspond à 1 molécule pour 2 d'éther.

Il est donc difficile de déterminer s'il s'agit là d'une simple dissolution ou s'il se forme une combinaison nouvelle renfermant plus d'une molécule de chlorure.

Les éthers d'un acide amidé, l'acide carbonique m'ont cependant fourni des composés cristallisés, présentant par suite un degré de pureté suffisant pour être analysés et me montrer que la combinaison a lieu entre 2 molécules d'éther et 1 de chlorure d'aluminium.

CARBAMATE D'ÉTHYLE OU URÉTHANE

Lorsqu'on chauffe ensemble 2 molécules d'uréthane et 1 mol. de chlorure d'aluminium, anhydre et pulvérisé, les 2 corps se combinent, avec un léger dégagement d'acide chlorhydrique, dû à une décomposition partielle causée par l'élévation de température. Le liquide laiteux qui a pris naissance, se solidifie par refroidissement en une masse blanche, amorphe, régénérant l'uréthane lorsqu'on la traite par l'eau.

Cette expérience répétée en présence de sulfure de carbone, fournit la combinaison cristallisée. On met en suspension (l'uréthane étant peu soluble dans le sulfure de carbone), 5 gr. (2 mol.) d'uréthane dans 100^{cc} de sulfure de carbone et on ajoute 7 gr. 5 (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. La réaction se produit déjà à froid avec élévation de température et sans dégagement d'acide chlorhydrique. On la complète en

chauffant 1 h. environ au bain-marie et à reflux. L'uréthane et le chlorure d'aluminium, sont alors remplacés par une huile jaunâtre se précipitant au fond du ballon. Par refroidissement cette huile se prend en une masse cristalline que l'on débarrasse du sulfure de carbone qui l'imprègne en l'essorant entre 2 plaques de porcelaine poreuse placées dans l'air sec, en présence de paraffine.

Cette combinaison double se présente en petits cristaux blancs insolubles dans le benzène, le chloroforme, le sulfure et le tétrachlorure de carbone solubles dans l'alcool absolu avec décomposition et dégagement d'acide chlorhydrique. Ils sont altérables à l'air humide fondent à 93-95° en un liquide jaunâtre qui se décompose vers 108°.

L'eau les détruit sans violence et donne une solution limpide renfermant le chlorure d'aluminium plus ou moins dissocié et l'uréthane, ce dernier étant soluble dans l'eau.

Soumis à l'analyse ils fournissent les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour
		$\text{Al}^3 \text{Cl}^3, 2 \text{CO} \begin{cases} \text{OC}^2 \text{H}^3 \\ \text{Az} \text{H}^2 \end{cases}$
Chlore %	46,09	47,75
Aluminium %	13,42	12,33

CARBAMATE DE PHÉNYLE OU PHÉNYLURÉTHANE

Un mélange de 2 molécules de phényluréthane et de 1 mol. de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé, chauffé légèrement, donne lieu tout à coup à une vive réaction avec un léger dégagement d'acide chlorhydrique dû à la décomposition partielle de la combinaison formée. Le liquide jaune obtenu se prend par refroidissement en une masse cornée, régénérant le phényluréthane lorsqu'on la traite par l'eau.

Si on opère en présence de sulfure de carbone, le nouveau corps cristallise en longues aiguilles déliées, incolores ou en petits cristaux durs, également incolores, suivant la quantité de dissolvant employée.

Pour obtenir de longues aiguilles, on dissout 2 gr. (2 mol.) de phényle uréthane dans 110^{cc} de sulfure de carbone et on ajoute 2 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé ; il disparaît en partie à froid. On complète sa dissolution en chauffant pendant une 1/2 heure et on abandonne à la cristallisation. Il est important de ne maintenir l'ébullition que juste le temps nécessaire à la disparition du chlorure ; sans cette précaution, il se produit une huile jaunâtre qui imprègne les cristaux et dont on se débarrasse difficilement.

Pour obtenir de petits cristaux durs, on opère d'une façon identique avec 45^{cc} de sulfure de carbone seulement.

La combinaison double obtenue par l'un ou l'autre procédé, privée du sulfure de carbone qui l'imprègne, au moyen de paraffine, est altérable à l'air humide, fond à 107-109° et se décompose à 115°. Elle est soluble à chaud dans le sulfure de carbone, assez soluble dans le chloroforme, et insoluble dans le tétrachlorure de carbone. L'alcool absolu la décompose avec élévation de température et dégagement d'acide chlorhydrique. Projetée dans l'eau, elle se détruit avec assez de violence en régénérant le phényluréthane et le chlorure d'aluminium plus ou moins dissocié, mais dont on retrouve les éléments dans la solution.

Analysée, elle donne :

Trouvée.		Calculée pour
		$\text{Al}^2 \text{Cl}^6, 2 \text{CO} < \begin{matrix} \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \text{Az. H}^2 \end{matrix}$
Chlore %	38,85	39,29
Aluminium %	10,98	10,14

II. — Ethers appartenant à la série aromatique

Les éthers de la série aromatique, m'ont donné des résultats beaucoup plus nets, car les produits obtenus sont tous bien cristallisés. Une de ces combinaisons, celle de benzoate d'éthyle a déjà été signalée par Gustawson (1) qui l'a obtenue cristallisée dans le benzène et lui a assigné la formule.



BENZOATE DE MÉTHYLE. [Phène-Méthylate de Méthyle]

Lorsqu'on ajoute 1 molécule de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé à 2 molécules de benzoate de méthyle, il se produit une élévation de température, sans dégagement gazeux. La plus grande partie du chlorure disparaît, mais il est nécessaire de chauffer légèrement pour compléter sa dissolution. Par refroidissement, le liquide brunâtre obtenu se prend en une masse cristalline formée de petites aiguilles incolores. On les débarrasse de la liqueur qui les imprègne en les essorant entre 2 plaques de porcelaine poreuse placées dans l'air sec.

En opérant en présence de sulfure de carbone, on peut obtenir la combinaison double en cristaux atteignant plusieurs centimètres de longueur. Pour cela, on dissout 10 gr. (2 mol.) de benzoate de méthyle dans 100^{cc} de sulfure de carbone, et on ajoute peu à peu à froid 9 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. Ces additions produisent une légère élévation de température due à la combinaison des 2 corps. On complète la réaction en chauffant au bain-marie et à reflux pendant 1/2 heure environ et on abandonne au refroidissement. La solution brunâtre

(1) Journal de la Société Chimique russe 16-241.

laisse déposer la combinaison en longs cristaux incolores, analogues à ceux de l'urée. On les prive de sulfure de carbone par la paraffine.

On peut encore obtenir ce nouveau corps, indirectement de 3 manières différentes.

1° On mélange peu à peu 4 gr. 57 (2 mol.) d'alcool méthylique placées dans une ampoule à brome avec une dissolution chauffée à reflux de 39 gr. (1 mol.) de la combinaison double de chlorure de benzoyle et de chlorure d'aluminium dans 200^{cc} de sulfure de carbone. Chaque goutte d'alcool met en liberté de l'acide chlorhydrique, et le dégagement cesse lorsqu'on en a recueilli 5 gr. 7 (th. 5, 8).

2° On ajoute peu à peu à 200^{cc} de sulfure de carbone renfermant 20 gr. 2 (1 mol.) de la combinaison de substitution de l'alcool méthylique et de chlorure d'aluminium préparée comme il sera indiqué aux alcools, 21 gr. 9 (2 mol.) de chlorure de benzoyle contenus dans une ampoule à brome. Cette addition ne donne lieu qu'à un léger dégagement d'acide chlorhydrique. Après 3 heures d'ébullition continue, on abandonne au refroidissement et la combinaison double de benzoate et de chlorure d'aluminium cristallise.

3° On chauffe à reflux 20 gr. (2 mol.) de chlorure de benzoyle et 4 gr. 57 (2 mol.) d'alcool méthylique et on ajoute peu à peu 19 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre, comme dans l'application de la méthode de MM. Friedel et Crafts. De l'acide chlorhydrique se dégage à chaque addition de chlorure et quand ce dernier est complètement introduit, on maintient pendant 2 h. environ à l'ébullition, pour compléter la réaction. Tout l'acide chlorhydrique (th. 5, 18), étant dégagé, on abandonne à un refroidissement lent et la liqueur laisse déposer de grands cristaux incolores de la combinaison double.

Le mécanisme de cette dernière réaction étant absolument

analogue à celui de la préparation de la combinaison double de benzoate de phényle et de chlorure d'aluminium par le chlorure de benzoyle et le phénol, ce dernier remplaçant l'alcool méthylique, je le décrirai à propos de ce corps.

Qu'il se présente sous une forme ou sous une autre, le nouveau corps est assez altérable à l'air humide, fond à 78-80° et se décompose vers 105°. Il est soluble à chaud dans le sulfure de carbone, le benzène, le chloroforme, insoluble dans la ligroïne. L'alcool absolu le décompose avec élévation de température, l'éther est mis en liberté et l'alcool absolu se combine en partie au chlorure d'aluminium, avec dégagement d'acide chlorhydrique. Sa destruction par l'eau est violente et régénère le benzoate de méthyle et le chlorure d'aluminium plus ou moins dissocié.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^5 \text{COOCH}^3$
Chlore %	38,72	39,44
Aluminium %	11,09	10,18

BENZOATE D'ETHYLE. [Phène-Méthylate d'Ethyle]

Le chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé se dissout dans le benzoate d'éthyle avec élévation de température. Après quelques additions, la masse devenant pâteuse empêche l'introduction de nouvelles quantités de chlorure. On ajoute alors un peu de benzoate d'éthyle et on chauffe légèrement pour dissoudre le composé formé. Par refroidissement la liqueur obtenue cristallise en une masse de petites aiguilles. On décante l'excès de benzoate d'éthyle et on essore les cristaux entre 2 plaques de porcelaine poreuse placées dans l'air sec.

En présence de sulfure de carbone, on obtient une poudre blanche cristallisée insoluble ; comme pour toutes les combinaisons analogues il est nécessaire de pulvériser finement le chlorure d'aluminium et de chauffer assez longtemps si l'on veut que la réaction soit complète.

Le nouveau corps obtenu, déjà signalé par Gustawson, qui l'a préparé cristallisé dans le benzène, comme je l'ai indiqué plus haut, se présente suivant son mode de préparation, en poudre blanche ou en petites aiguilles analogues au sulfate de magnésie. Ces aiguilles, assez altérables à l'air humide, fondent à 101-103°, se décomposent vers 115°, sont insolubles dans le sulfure de carbone, solubles dans le benzène et l'alcool absolu, mais dans ce dernier dissolvant, elles se décomposent avec élévation de température et dégagement d'acide chlorhydrique. Elles se détruisent avec violence, lorsqu'on les projette dans l'eau, le benzoate d'éthyle et le chlorure d'aluminium sont régénérés.

L'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé pour
		$\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^5 \text{COO C}^2 \text{H}^5$
Chlore %	36,89	37,50
Aluminium %	10,08	9,68

BENZOATE DE PHÉNYLE [Phène méthylate de phényle]

La combinaison double que donne le benzoate de phényle avec le chlorure d'aluminium peut se préparer directement en faisant agir le chlorure sur le benzoate en solution sulfo-carbonique, ou indirectement par la méthode de MM. Friedel et Crafts en ajoutant du chlorure d'aluminium à un mélange de phénol et de chlorure de benzoyle.

Pour l'obtenir directement, à 5 gr. (2 mol.) de benzoate de phényle en solution dans 150^{cc} de sulfure de carbone

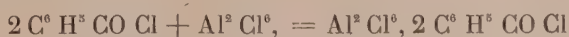
on ajoute 3 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. On chauffe au bain-marie à reflux pendant 2 h. environ, tout le chlorure disparaît sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique et, par refroidissement, la liqueur limpide abandonne des cristaux incolores de la combinaison double.

Pour l'obtenir indirectement, on dissout 10 gr. de phénol et 14 gr. de chlorure de benzoyle dans 200^{cc} de sulfure de carbone, on chauffe au réfrigérant ascendant et on ajoute peu à peu du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé, aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. La liqueur jaunâtre et limpide abandonne ensuite par refroidissement la combinaison double cristallisée.

Dans cette expérience, on remarque que le chlorure d'aluminium se dissout au fur et à mesure de son introduction et que cette dissolution cesse avec le dégagement d'acide chlorhydrique. De plus si on a pesé l'acide chlorhydrique dégagé et le chlorure d'aluminium introduit on constate que pour 2 molécules du produit entrant en réaction, on a recueilli 2 mol. d'acide chlorhydrique et introduit 1 mol. de chlorure d'aluminium. Avec les quantités indiquées ci-dessus, les nombres obtenus sont 4 gr. (th. 3.8) pour l'acide et 14 gr. (th. 14, 2) pour le chlorure.

Quel est le mécanisme de la réaction ?

Le chlorure d'aluminium se fixe-t-il tout d'abord sur le chlorure de benzoyle, comme je l'ai indiqué aux chlorures d'acides (1).



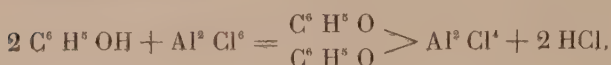
et le phénol réagit-il ensuite sur ce composé d'addition d'après l'équation.



(1) Cette thèse, Chlorures d'acides.

formant ainsi la combinaison double du benzoate avec le chlorure d'aluminium ?

Ou bien le chlorure d'aluminium se combine-t-il au phénol avec élimination d'acide chlorhydrique comme cela sera indiqué dans un autre chapitre (1) pour donner d'après l'équation.



un produit de substitution sur lequel vient se fixer à son tour de la façon suivante, le chlorure de benzoyle ?



ou bien enfin le chlorure d'aluminium s'unit-il au benzoate de phényle formé préalablement par la combinaison du chlorure de benzoyle et du phénol ?



Pour rechercher quelle est parmi ces trois hypothèses celle qu'il convient d'admettre, j'ai effectué les expériences suivantes :

1^o J'ai fait agir à l'ébullition pendant 1 h. environ 6^{gr}84 (2 mol.) de phénol sur 20 gr. (1 mol.) de la combinaison double de chlorure de benzoyle et de chlorure d'aluminium en solution dans 150^{cc} de sulfure de carbone. De l'acide chlorhydrique se dégage et lorsque ce dégagement cesse, on en a recueilli 3 gr. (th, 2,5 doivent être mis en liberté). La liqueur limpide abandonnée alors au refroidissement laisse déposer des cristaux incolores de la combinaison double de benzoate et de chlorure d'aluminium.

(1) Cette thèse, Phénols.

2° J'ai chauffé au bain marie et à reflux 29^{gr} 8 (2 mol) de chlorure de benzoyle avec 48 gr. 5 (1 mol.) du composé de substitution formé avec élimination d'acide chlorhydrique par le phénol et le chlorure d'aluminium. Aucune trace sensible d'acide chlorhydrique ne s'est dégagée et après 1/2 heure d'ébullition la liqueur a abandonné par refroidissement la combinaison double de chlorure et d'éther en cristaux incolores.

3° J'ai fait bouillir à reflux molécules égales de chlorure de benzoyle et de phénol diluées dans le sulfure de carbone et j'ai constaté que la formation du benzoate d'éthyle ne s'effectue qu'assez lentement.

D'après ces expériences lorsqu'on fait agir le chlorure, d'aluminium sur un mélange de chlorure de benzoyle et de phénol les 3 hypothèses émises sont admissibles et les trois séries de réactions qu'elles supposent doivent avoir lieu simultanément. Cependant la seconde l'emporte probablement sur les autres, car d'une part d'après la troisième expérience, la combinaison du chlorure de benzoyle et du phénol ne s'effectue que lentement lorsqu'ils sont dilués dans le sulfure de carbone et d'autre part le dégagement d'acide chlorhydrique est immédiat ce qui n'aurait pas lieu si la combinaison de chlorure d'aluminium et de chlorure de benzoyle se formait tout d'abord, à moins toutefois qu'elle ne soit décomposée au fur et à mesure de sa formation, par le phénol.

Quel que soit son mode de formation, le combinaison double obtenue se présente en cristaux incolores, fondant à 88-90° et se décomposant vers 95°. Elle est assez altérable à l'air humide, soluble dans le sulfure de carbone et le benzène, peu soluble dans le chloroforme, insoluble dans le tétrachlorure de carbone. L'alcool absolu la dissout avec élévation de température et dégagement d'acide chlorhydrique. Traitée par l'eau, elle se décompose avec

violence en régénérant le benzoate de phényle. Soumise à l'analyse, elle a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^5 \text{COO C}^6 \text{H}^5$
Chlore %	31,39	32,07
Aluminium %	8,54	8,28

BENZOATE DE NAPHTYLE β [Phène-Méthylate de Naphtyl β]

Lorsqu'on chauffe légèrement un mélange de benzoate de naphthyle β et de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé dans les proportions de 2 mol. du premier pour 1 du second on obtient un liquide jaune sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique ; par refroidissement il se prend en une masse solide amorphe que l'eau décompose en régénérant le benzoate de naphthyle β .

En présence de sulfure de carbone le composé s'obtient cristallisé.

On dissout 5 gr. (2 mol.) de benzoate de naphthyle β dans 100^{cc} de sulfure de carbone et on ajoute à froid 2^{gr} 7 (1 mol.) de chlorure d'aluminium. La liqueur brunit légèrement mais, il ne se produit ni élévation sensible de la température, ni dégagement d'acide chlorhydrique.

Il est donc nécessaire pour effectuer la combinaison de chauffer le mélange. Après 3/4 d'heure d'ébullition à reflux, tout le chlorure d'aluminium a complètement disparu en donnant une liqueur brunâtre limpide. Cette liqueur abandonnée à un refroidissement lent, laisse déposer la combinaison double que l'on prive du sulfure de carbone qui l'imprègne au moyen de paraffine.

Ce nouveau corps se présente en cristaux jaune orangé fondant à 80° et se décomposant vers 90°, altérables à l'air humide, solubles dans le sulfure de carbone, solubles dans l'alcool absolu avec décomposition et mise en liberté

d'acide chlorhydrique ; légèrement solubles dans le benzène et le chloroforme, insolubles dans la ligroïne et le tétrachlorure de carbone. Projetés dans l'eau, ils se décomposent sans violence en régénérant le benzoate de naphtyl^β et le chlorure d'aluminium plus ou moins dissocié.

L'analyse donne les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour
		Al ³ Cl ³ , 2 C ⁶ H ⁵ COO C ¹⁰ H ⁷
Chlore %	26,92	27,87
Aluminium %	8,01	7,19

CHAPITRE VI

ÉTHERS OXYDES

I. — Série grasse

OXYDÉ D'ÉTHYLE [Éthane-oxy-éthane]

En 1861, Nickles (1) signala des combinaisons doubles de l'éther ordinaire, avec les bromures d'aluminium et de fer. Il les obtint en faisant réagir le brome et la limaille d'aluminium ou de fer sur l'éther anhydre et leur assigna les formules



Le chlorure d'aluminium m'a donné directement une combinaison analogue. Pour l'obtenir bien cristallisée, on

1) C. R., t. LII, p. 869.

opère de la manière suivante et en présence d'un excès d'éther comme dissolvant.

Dans 50 grammes (2 molécules) d'éther anhydre, on introduit peu à peu 60 gr. (2/3 de molécule) de chlorure d'aluminium. Ils disparaissent au fur et à mesure de leur introduction en produisant une élévation de température telle, que l'éther entre en ébullition et qu'il est nécessaire de refroidir. Lorsque tout le chlorure a été ajouté, on abandonne la liqueur brune à un refroidissement lent jusqu'à + 2°. Le produit cristallise, on décante, on met les cristaux à égoutter en présence de paraffine et on les essore ensuite entre deux plaques de porcelaine poreuse placées dans l'air sec. Toutes ces opérations doivent s'effectuer au-dessous de + 5°.

La combinaison double, privée ainsi de l'éther qui l'imprégnait, se présente en larges écailles incolores, fusibles à 31°, très altérables à l'air humide, solubles dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, très peu solubles dans le sulfure de carbone, insolubles dans la ligroïne. L'alcool absolu les décompose avec violence, en mettant l'éther en liberté et s'emparant du chlorure d'aluminium. L'eau agit d'une manière identique et fournit une solution de chlorure d'aluminium qui, soumise à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Trouvé.		Calculé pour
		$\text{Al}^2 \text{Cl}^6, 2 \left[\begin{array}{c} \text{C}^2 \text{H}^5 \\ \text{C}^2 \text{H}^5 \end{array} \right] > \text{O}$
Chlore %	50,25	51,20
Aluminium %	14,01	13,22

La différence entre les chiffres théoriques et les nombres trouvés s'explique par la grande altérabilité du composé.

OXYDE DE BUTYLE. [Méthopropane-oxy-Méthopropane]

Lorsqu'on projette du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé dans de l'oxyde de butyle pur, il se dissout sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique et avec élévation de température; la liqueur jaunit puis rougit. Abandonnée au refroidissement (5° environ), elle prend une belle teinte violette et cristallise en partie si les proportions d'oxyde et de chlorure employées sont convenables.

L'expérience répétée en présence de sulfure de carbone donne de moins bons résultats. Il est donc préférable de prendre l'oxyde lui-même comme dissolvant.

Dans 10 gr. (2 mol.), d'oxyde de butyle on dissout peu à peu 5 gr. (1/2 mol.), de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. Par refroidissement, le produit cristallise. Si la quantité de chlorure d'aluminium ajoutée est supérieure à 1/2 molécule, le liquide se sépare en deux couches et ne se solidifie pas.

La combinaison double obtenue essorée entre deux plaques de porcelaine poreuse se présente en cristaux légèrement violacés, solubles dans le chloroforme, la ligroïne, le sulfure et le tétrachlorure de carbone. L'alcool les décompose en s'emparant de leur chlorure d'aluminium. Ils sont très altérables à l'air humide. L'eau agit sur eux avec assez de violence et régénère l'oxyde de butyle ainsi que le chloruré d'aluminium en solution plus ou moins dissocié.

Soumis à l'analyse, ils donnent :

	Trouvé.	Calculé pour
		$\text{Al}^2 \text{Cl}^6, 2 \left[\begin{array}{c} \text{C}^4 \text{H}^9 \\ \text{C}^4 \text{H}^9 > \text{O} \end{array} \right]$
Chlore. %	39,48	40,34
Aluminium %	11,05	10,41

La liqueur mère ayant abandonné les cristaux est violette, exposée à l'air, elle verdit, puis rougit en se décomposant avec mise en liberté d'oxyde de butyle.

II. — Série aromatique

ANISOL. [Benzène-oxy-méthane]

Lorsqu'on ajoute une molécule de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé à 2 molécules d'anisol, il se produit une élévation de température et le chlorure disparaît en partie. On complète la dissolution en chauffant légèrement et on obtient ainsi sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique un liquide rouge qui, par refroidissement, se prend en une masse cristalline. Essorée entre deux plaques de porcelaine poreuse, elle forme de petits cristaux blancs légèrement rosés.

La même opération répétée en présence de sulfure de carbone et en liqueur concentrée fournit ce composé en cristaux assez volumineux. Après quelques tâtonnements je m'en suis arrêté aux proportions suivantes.

5 gr. (2 mol.) d'anisol, 20^{cc} de sulfure de carbone et 6 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium. On porte à l'ébullition qu'on maintient 4 à 5 minutes et on abandonne au refroidissement la liqueur rouge obtenue. La combinaison double se dépose en cristaux légèrement rosés, se liquéfiant presque immédiatement à l'air fondant à 59°-62° et se décomposant à 83°.

Les produits de cette décomposition sont, du chlorure de méthyle et du phénate d'aluminium, comme l'ont montré Stockhausen et Gattermann, dans un mémoire sur la saponification des éthers des phénols par le chlorure d'aluminium (1). Ce nouveau composé est très soluble dans

(1). Berichte t. XXV. p. 3531.

le chloroforme, le benzène et le tétrachlorure de carbone. L'alcool absolu le décompose avec un dégagement de chaleur assez considérable. L'eau agit sur lui avec violence en régénérant l'anisol et le chlorure d'aluminium en solution.

L'analyse conduit aux résultats.

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^3 - \text{O} - \text{CH}^3$
Chlore %	43,54	44
Aluminium %	11,97	11,36

CHAPITRE VII

COMPOSÉS NITRÉS

En faisant agir le chlorure d'aluminium anhydre sur le nitrobenzène en solution dans la ligroïne, MM. Stockhausen et Gattermann (1) ont obtenu un composé cristallisé. Ce corps étant insoluble dans la ligroïne, ce mode de préparation ne peut le donner complètement pur et ces chimistes n'ont déterminé sa composition que d'une façon indirecte. Ils font agir un poids donné de nitrobenzène sur une quantité connue de chlorure d'aluminium anhydre ; lorsque la réaction est terminée, ils séparent la combinaison formée de la liqueur qui l'imprègne et pèsent après évaporation de la ligroïne, le nitrobenzène non transformé, par différence, ils ont le poids du nitrobenzène entré en réaction et ils en déduisent la composition de la combinaison qu'ils représentent par la formule $\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^3 \text{Az O}^3$. J'ai repris cette expérience et l'ai rendue plus nette en donnant

(1) Berichte, t. XXV, p. 3521.

naissance au nouveau corps dans un milieu qui le dissout et l'abandonne parfaitement cristallisé. J'ai ensuite étendu cette propriété de se combiner au chlorure d'aluminium anhydre à beaucoup d'autres dérivés nitrés. Enfin, j'ai montré que, si comme le prétendent MM. Stockhausen et Gattermann, la méthode de MM. Friedel et Crafts s'applique à la fixation des résidus d'acides sur les éthers phénoliques nitrés, elle semble échouer complètement lorsqu'on substitue à ces éthers des hydrocarbures nitrés.

NITROBENZINE [Nitrobenzène]

Lorsqu'on projette du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé dans du nitrobenzène, il se dissout avec un dégagement de chaleur assez considérable et sans élimination d'acide chlorhydrique. Si on cherche à favoriser la dissolution, en élevant la température du liquide, il se produit une décomposition brusque, la masse se carbonise et d'abondantes vapeurs brunes s'échappent du ballon où on opère. Pour obtenir un produit pur, il est donc nécessaire d'employer un dissolvant.

On chauffe au bain marie et à reflux 5 gr. (2 mol.), de nitrobenzène en solution dans 500^{cc} de sulfure de carbone avec 5 gr. 4 (1 mol.), de chlorure d'aluminium. Ce dernier se dissout en colorant la liqueur en jaune.

Après une heure d'ébullition, on décante la solution chaude dans un matras plein d'acide chlorhydrique gazeux et sec et on abandonne à un refroidissement lent. La combinaison cristallise en grandes lamelles jaunâtres pouvant atteindre 5 à 6 centimètres de longueur. Ces lamelles privées du sulfure de carbone qui les imprègne au moyen de paraffine, se clivent très facilement, fondent à 85-87°, en un liquide brun se décomposant vers 90° et sont très altérables à l'air humide. Elles sont solubles dans le chloro-

forme, le sulfure et le tétrachlorure de carbone secs et saturés d'acide chlorhydrique. L'alcool absolu les décompose et lorsqu'on les projette dans l'eau, elles sont détruites avec violence et régénération du nitrobenzène et du chlorure d'aluminium en solution aqueuse plus ou moins dissocié. Soumises à l'analyse, elles donnent les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{Al}^2 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^3 \text{AzO}^2$
Chlore %	40,23	41,43
Aluminium %	12,10	10,70

La combinaison obtenue est donc identique à celle de MM. Stockhausen et Gattermann.

PARANITROTOLUÈNE [Nitrométhylbenzène 1, 4]

On chauffe au bain-marie et au réfrigérant ascendant 5 gr. de paranitrotoluène en solution dans 250^{cc} de sulfure de carbone avec 5 gr. de chlorure d'aluminium. Après 10 minutes environ d'ébullition, tout le chlorure a disparu, en colorant la solution en jaune, on décante la liqueur encore chaude dans un ballon plein d'acide chlorhydrique sec et on abandonne à un refroidissement lent. La combinaison cristallise en grandes lamelles jaunes de 5 à 6 centimètres de longueur. Ces lamelles très altérables à l'air humide, fondent à 105° en un liquide brun restant facilement en surfusion et se décomposant sous l'influence d'une légère élévation de température. Elles sont solubles sans décomposition, dans le chloroforme, le sulfure et le tétrachlorure de carbone, avec décomposition, dans l'alcool absolu. Traitées par l'eau, elles régénèrent le paranitrotoluène et le chlorure d'aluminium plus ou moins dissocié.

Un dosage de chlore et d'alumine dans cette solution donne :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^4 \text{CH}^3 \text{AzO}^2$
Chlore %	38,27	39,29
Aluminium %	11,64	10,14

α NITRONAPHTALÈNE

Lorsqu'on mélange 2 molécules d' α nitronaphtalène et une molécule de chlorure d'aluminium bien pulvérisé, la combinaison des deux corps s'effectue déjà à froid et la masserougit. Si on élève la température, le produit fond en donnant un liquide rouge foncé qui se décompose subitement en se carbonisant et dégageant d'abondantes vapeurs brunes et de l'acide chlorhydrique. En opérant en présence d'un dissolvant, on évite cette décomposition et on peut obtenir la combinaison double, cristallisée.

A cet effet, on chauffe à reflux 1 gr. (2 mol.) de nitronaphtalène α en solution dans 150^{cc} de sulfure de carbone et 0 gr. 8 (1 mol.) de chlorure d'aluminium. Ce dernier doit être finement pulvérisé, car le composé qui prend naissance est très peu soluble dans le sulfure de carbone. Après une heure d'ébullition continue, on abandonne au refroidissement et la liqueur rouge laisse déposer de fines aiguilles sur les parois du ballon. Ces aiguilles sont en petite quantité, car la majeure partie du produit se trouve au fond du ballon sous forme d'une poudre cristallisée rouge cramoisi, insoluble. La combinaison obtenue fond à 115° en un liquide brun se décomposant brusquement vers 130°. Elle est très altérable à l'air humide qui la transforme en petits cristaux jaunes d' α nitronaphtalène, peu soluble dans le sulfure de carbone, plus soluble dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone surtout s'ils

sont saturés d'acide chlorhydrique sec, soluble avec décomposition dans l'alcool absolu, insoluble dans la ligroïne. L'eau la détruit avec violence, en régénérant le nitro-naphtalène α et le chlorure d'aluminium.

Soumise à l'analyse, elle donne :

	Trouvé.	Calculé pour $Al^3 Cl^6, 2 C^{10} H^7 Az O^2$
Chlore %	32,58	32,59
Aluminium %	9,02	8,67

DINITROBENZINE-MÉTA 1, 3. [Binitrobenzène 1, 3.]

En chauffant 2 molécules de binitrobenzène méta avec une molécule de chlorure d'aluminium, on obtient un liquide jaune, se prenant par refroidissement en une masse vitreuse régénérant le binitrobenzène, lorsqu'on la projette dans l'eau. Cette masse chauffée un peu au delà de son point de fusion, se décompose brusquement avec dégagement de vapeurs brunes et d'acide chlorhydrique. On peut obtenir cette combinaison cristallisée en opérant comme pour le nitrobenzène en présence de sulfure de carbone. On porte à l'ébullition 2 mol. de binitrobenzène en solution dans ce liquide et 1 molécule de chlorure d'aluminium jusqu'à ce que ce dernier ait complètement disparu. Par refroidissement, il se dépose sur les parois du ballon de petites écailles jaunes. Privées du sulfure de carbone qui les imprègne, elles sont très altérables à l'air humide et fondent à 65-67° en un liquide décomposable vers 75°.

Elles sont peu solubles dans le sulfure de carbone, plus solubles dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, solubles avec décomposition dans l'alcool absolu. Traitées par l'eau, elles régénèrent le binitrobenzène et le chlorure d'aluminium. Analysées, elles donnent :

Trouvé.		Calculé pour
		$\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^4 \begin{cases} \text{Az O}^2 1 \\ \text{Az O}^2 2 \end{cases}$
Chlore %	34,62	35,26
Aluminium %	10,03	9,10

DINITROTOLUÈNE. 1. 2. 4. ORTHO PARA
[Méthylbenzène binitré 1. 2. 4]

Le chlorure d'aluminium se dissout dans le binitrotoluène légèrement chauffé, dans les proportions de 1 molécule pour 2 d'hydrocarbure binitré. Si on élève un peu la température de la combinaison formée, elle se décompose brusquement, se carbonise, dégage des vapeurs brunes et de l'acide chlorhydrique.

En répétant l'expérience en présence de sulfure de carbone, dans un appareil à reflux, le chlorure d'aluminium est complètement dissous après 5 à 6 heures d'ébullition continue.

Par refroidissement, il se dépose au fond du ballon une huile jaunâtre, se transformant peu à peu en une masse pâteuse ne présentant pas un degré de pureté suffisant pour être soumise à l'analyse. Néanmoins elle doit répondre à la formule :



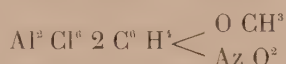
Cette combinaison est très altérable à l'air et soluble dans le tétrachlorure de carbone.

L'eau la décompose en régénérant le binitrotoluène.

ORTHONITRANISOL (1. 2). [Benzène-oxy méthane nitré 1. 2]

2 mol. d'orthonitranisol chauffées légèrement avec une mol. de chlorure d'aluminium donnent un liquide rouge cramoisi devenant visqueux par refroidissement.

Cette réaction est accompagnée d'un léger dégagement d'acide chlorhydrique dû à la combinaison d'une partie du chlorure d'aluminium avec une petite quantité d'orthonitrophénol (1) provenant de la saponification de l'éther phénolique par le chlorure (2). Portée à 120° la masse visqueuse obtenue se décompose brusquement comme toutes les combinaisons précédentes. En présence de sulfure de carbone, les deux corps donnent après une demi-heure d'ébullition à reflux, une matière floconneuse brunâtre ne présentant pas un caractère de pureté suffisant pour être analysée. Elle doit néanmoins répondre à la formule



comme son isomère para, bien cristallisé.

PARANITRANISOL 1, 4. [Benzène oxy. méthane nitré 1,4].

Le paranitranisol se combine au chlorure d'aluminium comme le dérivé ortho dans les proportions de 2 molécules d'éther phénolique nitré pour 1 mol. de chlorure, et dans les mêmes conditions. Le composé formé est un liquide orangé possédant une magnifique fluorescence violette et se solidifiant par refroidissement, en une masse brune à texture cristalline. Le dégagement d'acide

(1) Voir cette thèse chapitre Ethers.

(2). Stockhausen et Gattermann, Berichte t. XXVI p. 3534.

chlorhydrique est peu abondant pendant la réaction, car le paranitranisol se saponifie plus difficilement que l'ortho.

Cette combinaison double peut être obtenue cristallisée si on opère en présence du sulfure de carbone. Dans un ballon de 500^{cc} environ on chauffe au bain-marie et à reflux 2 gr. (2 mol.) de paranitranisol en solution dans 250^{cc} de sulfure de carbone avec 1 gr. 74 (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. Après 1/2 heure d'ébullition, on abandonne à un refroidissement lent et le produit se dépose en petits cristaux jaunes, très altérables à l'air humide, fondant à 102° en un liquide à fluorescence violette se décomposant vers 110°, solubles dans la ligroïne, le sulfure et le tétrachlorure de carbone. Projetés dans l'eau ils se décomposent en régénérant le paranitranisol et le chlorure d'aluminium, toujours accompagnés d'une petite quantité de paranitrophénol provenant de la saponification de l'éther. Soumis à l'analyse ils donnent les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour
		$\text{Al}^2 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^4 \begin{matrix} \text{O CH}^3 \\ \text{Az O}^2 \end{matrix}$
Chlore %	35,98	37,10
Aluminium %	10,60	9,58

Action des chlorures d'acides sur les composés nitrés en présence du chlorure d'aluminium

MM. Stockhausen et Gattermann dans un mémoire sur les composé nitrés (1) concluent, de ce que ces corps se

(1) Berichte t. XXV p. 3521.

combinent au chlorure d'aluminium anhydre, que la méthode de MM. Friedel et Crafts leur est applicable lorsqu'il s'agit de fixer sur eux des résidus d'acides. A l'appui de cette manière de voir, ils ont préparé, mais avec de mauvais rendements, deux cétones nitrées en faisant agir le chlorure d'acétyle sur l'orthonitranisol et sur l'orthonitro-phénétol. Les résultats obtenus sont tout à fait différents, si comme je l'ai dit au commencement de ce chapitre, on substitue aux éthers phénoliques nitrés, les hydrocarbures nitrés.

Mes expériences ont porté sur le nitrobenzène, le para-nitrotoluène et le nitronaphtalène.

NITROBENZÈNE ET CHLORURE DE BENZOYLE

Lorsqu'on chauffe un mélange équimoléculaire de nitrobenzène et de chlorure de benzoyle, soit seul, soit en présence de sulfure de carbone et qu'on y projette du chlorure d'aluminium pulvérisé, ce dernier se dissout avec élévation de température et sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique. Par refroidissement la liqueur laisse déposer une masse cristalline jaunâtre, constituée par la combinaison double du nitrobenzène avec le chlorure d'aluminium ; elle est décomposée en effet par l'eau avec mise en liberté de nitrobenzène. Le chlorure de benzoyle n'est donc pas entré en réaction.

Le résultat est absolument identique si on fait agir 2 molécules de chlorure de benzoyle sur une molécule de la combinaison double de nitrobenzène et de chlorure d'aluminium, soit en présence de sulfure de carbone, soit sans dissolvant, à la pression ordinaire, ou en tube scellé à 105°. A l'ouverture du tube, le dégagement d'acide chlorhydrique est presque nul et on retrouve libre tout le chlorure de benzoyle introduit.

Si au contraire, on répète l'expérience dans les mêmes conditions avec 2 molécules de nitrobenzène et 1 mol. de la combinaison double de chlorure de benzoyle et de chlorure d'aluminium, cette dernière est décomposée, le chlorure de benzoyle est mis en liberté et est remplacé par le nitrobenzène d'après l'équation :



NITROBENZÈNE ET CHLORURE D'ACÉTYLE

Le chlorure d'acétyle substitué au chlorure de benzoyle dans les réactions précédentes fournit une huile jaunâtre, simple dissolution de la combinaison double de nitrobenzène et de chlorure d'aluminium dans le chlorure d'acétyle. Cette huile traitée par l'eau donne en effet de l'acide acétique et du nitrobenzène, sans trace d'acétophénone nitrée.

PARANITROTOLUÈNE ET CHLORURE DE BENZOYLE

Lorsqu'on répète avec le paranitrotoluène et le chlorure de benzoyle les expériences effectuées avec le nitrobenzène, le résultat final est analogue. On peut chauffer en tube scellé pendant 5 h. environ, un mélange de 2 mol. de chlorure de benzoyle et de 1 molécule de la combinaison double de paranitrotoluène et de chlorure d'aluminium, sans qu'il y ait réaction. Le produit solide recueilli traité par l'eau ne donne jamais que du paranitrotoluène et une petite quantité d'acide benzoïque provenant de la décomposition du chlorure de benzoyle qui l'imprègne.

NITRONAPHTALÈNE α ET CHLORURE DE BENZOYLE

Lorsqu'on chauffe 2 mol. de chlorure de benzoyle avec

une molécule de la combinaison double de nitronaphtalène α et de chlorure d'aluminium jusqu'à liquéfaction du mélange il se produit tout à coup une réaction violente avec dégagement abondant de vapeurs brunes et d'acide chlorhydrique. Cette réaction est due non pas à l'action du chlorure de benzoyle, mais à celle qu'exerce la chaleur sur la combinaison double.

Dans des conditions d'expérience identiques aux précédentes, cette combinaison double, résiste donc à l'action du chlorure de benzoyle.

Le chlorure d'acétylène n'agit pas plus sur elle que le chlorure de benzoyle.

CONCLUSIONS

Comme on le voit par ce qui précède, les expériences faites dans le but de fixer un résidu d'acide sur un carbure nitré ont été effectuées en présence de sulfure de carbone ou sans dissolvant à la pression ordinaire et en tubes scellés chauffés à 105°, de trois manières différentes :

1° Le carbure nitré était mélangé au chlorure d'acide et le chlorure d'aluminium ajouté peu à peu.

2° Le chlorure d'acide agissait sur la combinaison double du chlorure d'aluminium avec le carbure nitré.

3° Le carbure nitré agissait sur la combinaison double du chlorure d'aluminium et du chlorure d'acide.

Dans le 1^{er} cas, il se formait la combinaison du chlorure d'aluminium avec le corps nitré.

Dans le second, la combinaison était à peine altérée, ce qu'indiquait d'ailleurs l'absence à peu près totale de dégagement d'acide chlorhydrique.

Dans le 3^e enfin, le chlorure d'acide était déplacé et le carbure nitré s'unissait au chlorure d'aluminium.

Dans ces conditions variées, la fixation n'a donc pu avoir lieu, probablement à cause de la grande stabilité des combinaisons du chlorure d'aluminium et des composés nitrés.

Avec l'orthonitranisol, le rendement en cétone nitrée a été insignifiant et, avec le composé para, il a été complètement nul.

CHAPITRE VIII

NITRILES

En 1888, M. Genvresse (1), en distillant le produit de l'action du chlorure d'aluminium sur l'acétonitrile, obtint comme résidu « un liquide brun qui, refroidi lentement, donna une masse résineuse dont la poussière était grisâtre. »

Il attribua, à ce composé, la formule



L'acétonitrile monochloré et l'acétonitrile trichloré lui fournirent des combinaisons analogues.

Quatre ans plus tard, MM. Litner et Krafft (2), dans un mémoire « Sur le mécanisme de la formation des tricyanures avec les nitriles et les chlorures d'acides en présence du chlorure d'aluminium, » signalèrent un sel double bien cristallisé résultant de la combinaison du méthyldiphényltricyanure avec le chlorure d'aluminium.

(1) Bull. Soc. Chim., t. XLIX, p. 344

(2) Berichte, t. XXV, p. 2263.

L'étude de ces combinaisons était donc très incomplète, lors de ma communication à l'Académie des Sciences (1) sur ce sujet.

Les résultats obtenus diffèrent suivant que l'on opère sans dissolvant ou en présence d'un dissolvant. Les deux nouveaux corps formés se détruisent sous l'influence de la chaleur en laissant passer à la distillation, une combinaison équimoléculaire de nitrile et de chlorure d'aluminium.

NITRILE FORMIQUE [Méthane nitrile]

1° *Sans dissolvant*. — Lorsqu'on projette dans de l'acide cyanhydrique anhydre et maintenu à 0° du chlorure d'aluminium pulvérisé, il se dissout avec élévation de température. Après un certain nombre d'additions, on obtient une masse pâteuse blanche, formée par de petits cristaux incolores. Si, à ce moment, on arrête l'opération et essore rapidement et immédiatement la masse sur une plaque de porcelaine poreuse placée dans l'air sec, on obtient une poudre blanche cristalline. Si on ne procède pas immédiatement à l'essorage et si on abandonne le composé formé en présence d'un excès d'acide cyanhydrique, la masse s'échauffe l'acide se polymérise et donne naissance à un produit brun, résineux, soluble dans l'eau.

Ce même corps se forme, si, pendant l'addition du chlorure d'aluminium, on laisse la température s'élever.

La poudre blanche, cristalline, obtenue est assez altérable à l'air humide ; projetée dans l'eau, elle se décompose violemment en régénérant l'acide cyanhydrique et le chlorure d'aluminium plus ou moins dissocié. Elle est insoluble dans la ligroïne, le sulfure et le tétrachlorure de carbone,

(1) C. R., t. CXX, p, 1423.

soluble avec décomposition dans l'alcool absolu. Soumise à l'analyse, elle a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{Al}^2 \text{Cl}^6 \text{ 4 CAz H}$
Aluminium %	17,36	14,62
Acide cyanhydrique %	27,32	28,72
Chlore %	53,68	57,71

Les différences qui existent entre les nombres trouvés et les nombres théoriques tiennent à la facilité avec laquelle le produit s'altère à l'air.

2° *En présence de sulfure de carbone.* — Un mélange de chlorure d'aluminium et d'acide cyanhydrique en solution dans le sulfure de carbone, chauffé légèrement, fournit une combinaison double cristalline qui se dépose au fond du ballon où on opère. Ce nouveau corps privé de sulfure de carbone par décantation puis par séjour en présence de paraffine, est blanchâtre, altérable à l'air humide, insoluble dans la ligroïne, le sulfure et le tétrachlorure de carbone. Projeté dans l'eau, il se décompose violemment en régénérant l'acide cyanhydrique et le chlorure d'aluminium en solution.

Son analyse donne :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^2 \text{Cl}^6, \text{ 2 CAz H}$
Aluminium %	17,36	17,08
Acide cyanhydrique %	14,80	16,77
Chlore %	66,56	66,14

Ce qui permet de lui assigner la formule



Un composé analogue a été obtenu avec le chlorure ferrique anhydre par Klein (1). Il lui a assigné la formule



3° Action de la chaleur sur les deux composés précédents.

— La chaleur décompose ces deux corps avec formation d'un produit noir. Cette facile destruction tient à la tendance que possède l'acide cyanhydrique à se polymériser.

ACÉTONITRILE [Ethane-nitrile]

1° Sans dissolvant. — Lorsqu'on ajoute peu à peu du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé à de l'acétonitrile il se forme dès la première addition, un précipité blanc disparaissant presque immédiatement sous l'influence de nouvelles quantités de chlorure. Ce dernier se dissout avec un dégagement de chaleur tel, que l'acétonitrile entre en ébullition et qu'il est nécessaire de refroidir afin de ne pas altérer la combinaison double qui se forme. Quand la liqueur ne dissout plus que difficilement le chlorure d'aluminium on abandonne au refroidissement et le produit cristallise. Pour obtenir des cristaux bien définis, il faut, à 5 parties d'acétonitrile ajouter peu à peu 6 parties de chlorure d'aluminium. La combinaison formée débarrassée de la liqueur mère par décantation, puis essorée entre deux plaques de porcelaine poreuse placées dans l'air sec se présente en cristaux incolores, s'effleurissant à l'air par suite d'une faible dissociation. Ils fondent à 50-55° en un liquide jaunâtre se décomposant vers 60° sont insolubles dans la ligroïne, le chloroforme, le sulfure et le tétrachlorure de carbone. L'alcool les dissout en les décomposant. Projetés dans l'eau, ils se détruisent vivement en

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXIV, p. 85.

régénérant l'acétonitrile et le chlorure d'aluminium en solution plus ou moins dissocié. Soumis à l'analyse ils donnent :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 4 \text{C} \text{H}^3 \text{CAz}$
Aluminium %	14,17	12,73
Chlore %	47,66	49,30

Ils résultent donc de la combinaison de 4 molécules d'acétonitrile et de 1 mol. de chlorure d'aluminium.

2° *En présence de sulfure de carbone.* — Dans un ballon de 250^{cc}, renfermant 2 gr. d'acétonitrile en solution dans 150^{cc} de sulfure de carbone on ajoute 6 gr. 5 de chlorure d'aluminium, la liqueur se trouble par suite de la combinaison des 2 corps qui a déjà lieu à froid. Après 2 heures 1/2 environ d'ébullition au bain-marie et à reflux, tout le chlorure d'aluminium est transformé en une poudre blanche cristalline si on a eu soin de le pulvériser le plus finement possible afin que son action sur l'acétonitrile soit complète. Le nouveau corps qui prend naissance, étant presque insoluble dans le sulfure de carbone pourrait, en effet, recouvrir superficiellement les gros fragments et empêcher toute attaque ultérieure. La poudre blanche obtenue privée de sulfure de carbone par décantation, puis par séjour en présence de paraffine est formée de cristaux microscopiques fondant à 104-105° et se décomposant en partie vers 110°, elle est insoluble dans la ligroïne, le chloroforme, le sulfure et le tétrachlorure de carbone. L'alcool absolu la dissout en la décomposant. Exposée à l'air humide, elle se détruit lentement; l'eau agit sur elle avec violence, l'acétonitrile et le chlorure d'aluminium plus ou moins dissocié sont régénérés. Les résultats donnés par l'analyse sont les suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6 \text{ 2 CH}^3 \text{CAz}$
Chlore %	58,52	60,85
Aluminium %	17,31	15,71

Ce qui permet d'assigner à cette combinaison la formule



3° Action de la chaleur sur les deux combinaisons précédentes. — Lorsqu'on chauffe dans une petite cornue tubulée, reliée à un ballon à long col les corps précédents $\text{Al}^3 \text{Cl}^6$, $4 \text{CH}^3 \text{CAz}$ et $\text{Al}^3 \text{Cl}^6$, $2 \text{CH}^3 \text{CAz}$, ils fondent puis se décomposent. De l'acide chlorhydrique se dégage et de l'acétonitrile caractérisé par son point d'ébullition distille ; en même temps la masse s'épaissit de plus en plus, redevient solide et fond à nouveau vers 150° . L'action de la chaleur se poursuivant, la température s'élève au-dessus de 360° et on recueille dans le récipient que l'on a substitué au premier, un liquide se solidifiant immédiatement en une masse cristalline grise. Dans la cornue, reste un mélange de charbon et d'alumine provenant d'une décomposition partielle des combinaisons doubles. Le nouveau composé fond à $145-149^\circ$ il est insoluble dans la ligroïne, le chloroforme, le sulfure et le tétrachlorure de carbone, soluble dans l'alcool absolu avec décomposition. L'air humide le détruit lentement, l'eau plus brusquement, l'acétonitrile et le chlorure d'aluminium en solution sont régénérés.

L'analyse donne les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6 \text{ CH}^3 \text{CAz}$.
Chlore %	65,92	68,93
Aluminium %	19	17,79

et permet de représenter le corps par la formule



Les différences qui existent entre les nombres trouvés et les chiffres théoriques s'expliquent facilement par la légère décomposition qui accompagne la distillation du produit.

Cette combinaison avait été signalée par M. Genvresse.

PROPIONITRILE [Propane-nitrile]

1° *Sans dissolvant.* — Lorsqu'on projette du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé dans du propionitrile, il se forme tout d'abord un précipité blanc qui disparaît sous l'influence de nouvelles quantités de chlorure. L'élévation de température est telle que le propionitrile entre en ébullition et qu'il est nécessaire de refroidir avec de l'eau à la température ordinaire, pour empêcher une décomposition partielle. Quand la liqueur ne dissout plus que difficilement le chlorure d'aluminium, on abandonne au refroidissement et la combinaison double cristallise.

Les proportions les plus avantageuses à employer pour obtenir de beaux cristaux sont parties égales de chlorure d'aluminium et de nitrile. Le produit formé débarrassé de son eau-mère par décantation et essoré entre deux plaques de porcelaine poreuse placées dans l'air sec, se présente en tables hexagonales incolores, s'effleurissant en se dissociant partiellement. L'air humide les détruit rapidement elles fondent à 58-60° et se décomposent vers 80°, elles sont insolubles dans la ligroïne, le chloroforme et le sulfure de carbone. L'alcool absolu les dissout en les décomposant. L'eau agit sur elles avec violence, le chlorure d'aluminium en solution et le propionitrile sont régénérés.

Un dosage de chlore et d'alumine a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 4 \text{C}^2 \text{H}^5, \text{C Az}$
Chlore %	42,82	43,64
Aluminium %	14,57	11,27

2° *En présence de sulfure de carbone.* — Lorsqu'on fait bouillir pendant 1/2 heure environ, au bain-marie et à reflux, un mélange de 4 gr. 8 (1 mol.) de chlorure d'aluminium bien pulvérisé et de 2 gr. (2 mol.) de propionitrile en solution dans 400^{cc} de sulfure de carbone, il se dépose par refroidissement de fines aiguilles blanches sur les parois du ballon où s'est effectuée la réaction. Ces aiguilles ne sont pas très abondantes, car une grande partie de la combinaison reste insoluble sous forme d'une poudre blanche. Ce nouveau produit, privé du sulfure de carbone qui l'imprègne, au moyen de paraffine, fond à 70-75° et se décompose vers 85°. Il est très altérable à l'air humide et presque insoluble dans le sulfure et le tétrachlorure de carbone. Le benzène semble l'attaquer. L'alcool absolu le dissout en le détruisant. Projeté dans l'eau, il se décompose vivement en régénérant le propionitrile et le chlorure d'aluminium en solution plus ou moins dissocié. Soumis à l'analyse, il a donné :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^2 \text{H}^5 \text{CAz}$
Chlore %	55,18	56,34
Aluminium %	17,09	14,55

3° *Action de la chaleur sur les deux combinaisons précédentes.* — Lorsqu'on soumet les deux produits précédents à la distillation, ils se détruisent avec perte d'acide chlorhydrique et de propionitrile passant à 96°. Ce dernier, étant

complètement chassé, la température s'élève au-delà de 360° et il distille, avec une légère décomposition, un liquide se solidifiant immédiatement dans le col de la cornue où on opère, en une masse grisâtre, à texture cristalline. Le résidu est un mélange de charbon et d'alumine. La combinaison solide obtenue, très altérable à l'air humide, fond à 95°, est insoluble dans le chloroforme, le sulfure et le tétrachlorure de carbone, soluble avec décomposition dans l'alcool absolu. Pulvérisée et projetée dans l'eau, elle se décompose avec violence en régénérant le propionitrile et le chlorure d'aluminium en solution aqueuse plus ou moins dissocié. L'analyse ayant donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour Al ³ Cl ⁶ , C ³ H ⁵ CAz
Chlore %	64,02	65,94
Aluminium %	19,10	17,02

sa composition est exprimée par la formule



BENZONITRILE [Benzène-méthyle-nitrile]

1° *Sans dissolvant*. — Du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé projeté dans du benzonitrile pur se dissout avec une élévation de température assez considérable et sans dégagement d'acide chlorhydrique. Quand la dissolution devient pénible, on chauffe légèrement pour compléter la réaction et on abandonne au refroidissement. Si on a employé 6 gr. de chlorure d'aluminium pour 10 gr. de benzonitrile, il se forme de petits cristaux groupés autour d'un centre commun, puis la cristallisation gagne peu à peu toute la masse. Le nouveau composé essoré entre deux laques de porcelaine poreuse placées dans l'air sec se

présente en petits cristaux blancs altérables à l'air humide, fondant à 75° et se décomposant vers 90°. Ils sont insolubles dans la ligroïne, le sulfure et le tétrachlorure de carbone, solubles avec décomposition dans l'alcool absolu.

Traités par l'eau, ils sont détruits avec violence et régénération du benzonitrile et du chlorure d'aluminium.

Leur analyse conduit aux résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour Al ³ Cl ³ , 4 C ⁶ H ⁵ CAz
Chlore %	28,59	31,32
Aluminium %	8,56	8,08

2° *En présence de sulfure de carbone.* — Lorsqu'à une dissolution de 1 gr. (2 mol.), de benzonitrile dans 250^{cc} de sulfure de carbone, on ajoute 1 gr. 3 (1 mol.), de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé, la liqueur se trouble. Après 1 h. 1/2 d'ébullition continue au bain-marie à reflux, ce trouble a disparu et la combinaison des deux corps est complète. Elle s'est effectuée sans dégagement d'acide chlorhydrique. Par refroidissement la liqueur laisse déposer des aiguilles blanches, atteignant parfois 3 à 4 centimètres de longueur. Ces aiguilles sont en petite quantité, car la combinaison est presque insoluble dans le sulfure de carbone, et la plus grande partie reste au fond du ballon sous forme de poudre blanchâtre. Le produit cristallisé, débarrassé du sulfure de carbone qui l'imprègne au moyen de paraffine est très altérable à l'air humide, fond à 85°, est peu soluble dans la ligroïne, le sulfure et le tétrachlorure de carbone, soluble avec décomposition dans l'alcool absolu.

Traité par l'eau, il régénère le benzonitrile et le chlorure d'aluminium plus ou moins dissocié.

Analysé il donne :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^2 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^3 \text{CAz}$
Chlore %	43,25	44,93
Aluminium %	13,72	11,60

3° Action de la chaleur sur les deux composés précédents.

— Les deux composés précédents soumis à l'action de la chaleur sont détruits ; de l'acide chlorhydrique se dégage et du benzonitrile bouillant à 190° distille. La température s'élève ensuite à 360° et, au rouge sombre, il passe avec une légère décompositon, un liquide épais jaunâtre, se solidifiant en une masse grise cristalline. Ce nouveau corps altérable à l'air humide, fond à 103-105° est insoluble dans la ligroïne, le sulfure et le tétrachlorure de carbone, soluble avec décomposition dans l'alcool absolu. L'eau le décompose avec assez de violence lorsqu'il est pulvérisé, le benzonitrile et le chlorure d'aluminium sont régénérés et un dosage de chlore et d'alumine dans la solution conduit aux résultats suivants

	Trouvé	Calulé pour $\text{Al}^2 \text{Cl}^6 \text{C}^6 \text{H}^3 \text{CAz}$
Chlore %	56,73	57,41
Aluminium %	16,63	14,82

CYANOGENE [Ethanedinitrile, Diméthylnitrite]

Lorsqu'on fait passer un courant de cyanogène sur du chlorure d'aluminium anhydre, placé dans un tube de verre large, ce chlorure blanchit à la surface et la combinaison formée empêche toute action ultérieure du cyanogène. Si on élève légèrement la température, la masse se transforme en un liquide noir se solidifiant par refroidissement en un produit très altérable à l'air humide. L'eau le décompose avec violence, on perçoit une légère odeur de

cyanogène, et, une poudre brune, constituée très probablement par du paracyanogène, prend naissance.

La même réaction répétée en présence de sulfure de carbone, tenant en suspension du chlorure d'aluminium ne donne pas de résultats plus nets, le produit blanchâtre formé étant insoluble dans le sulfure de carbone et empêchant ainsi une transformation complète du chlorure qu'il recouvre.

De ces deux expériences il semble résulter que le cyanogène se combine au chlorure d'aluminium anhydre. La combinaison ne peut être isolée à l'état de pureté à cause de la facilité avec laquelle le cyanogène se polymérise et de l'insolubilité du nouveau corps dans tous les dissolvants neutres.

Il est très vraisemblable que la fixation directe du cyanogène sur le benzène, le toluène etc. en présence de chlorure d'aluminium avec obtention de nitriles, ainsi que l'a démontré M. Desgrez est précédée de la formation de cette combinaison.

CHLORURE DE CYANOGENE LIQUIDE [Chloro-méthylnitrile]

Le chlorure de cyanogène employé a été préparé en faisant passer un courant de chlore dans de l'acide cyanhydrique anhydre refroidi à 0° et recueillant le liquide qui distille dans un mélange de glace et de sel. Après lavage à l'eau et 3 h. de contact avec de l'oxyde mercurique jaune, pour enlever l'excès de chlore et d'acide cyanhydrique, il a été rectifié et le produit passant de 15 à 17° constituait le chlorure de cyanogène pur.

1° Si on projette dans ce liquide maintenu à 0° du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé ce dernier se dissout abondamment en donnant une liqueur visqueuse. Cette viscosité ne tarde pas à empêcher la dissolution de

nouvelles quantités de chlorure et si on tente de la favoriser en élevant la température, le produit se décompose immédiatement avec formation de chlorure de cyanogène solide. Il semble donc préférable lorsque le pouvoir dissolvant du liquide cesse, de l'abandonner à la cristallisation dans la glace; mais cette cristallisation s'effectue presque, toujours brusquement, il en résulte une élévation de température et la masse se décompose avec explosion. Une partie se carbonise et l'autre se transforme en chlorure de cyanogène solide qui se sublime sur les parois et dans le col du ballon où on opère. Dans un cas seulement j'ai obtenu de petits cristaux incolores bien définis. N'ayant pas réussi à les débarrasser du liquide visqueux qui les imprégnait, ils n'ont pu être soumis à l'analyse. Ils sont insolubles dans le sulfure de carbone et régénèrent le chlorure de cyanogène, lorsqu'on les traite par l'eau.

2° Si on fait passer un courant gazeux de chlorure de cyanogène sur du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé, au lieu de projeter ce dernier dans le chlorure liquide, il se forme une masse semi-liquide, blanchâtre, se solidifiant par refroidissement. Elle est constituée par la combinaison double de chlorure de cyanogène et de chlorure d'aluminium renfermant un excès de ce dernier dont on ne peut la débarrasser. Traitée par l'eau, elle régénère le chlorure de cyanogène liquide.

Klein (1) en opérant avec le chlorure ferrique anhydre a signalé en 1850 une combinaison analogue à celle que je viens de décrire.

(1) *Ann. der Chemie und Pharmacie*, t. LXIV, p. 85,

CHAPITRE IX

AMINES-AMIDES

ACÉTANILIDE

Lorsqu'on chauffe légèrement un mélange de 2 molécules d'acétanilide et de 1 molécule de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé, il se produit une réaction violente qui donne naissance à un liquide bien homogène, se prenant par refroidissement en une masse jaunâtre translucide ayant l'apparence de la corne. Ce nouveau produit s'est formé sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique.

Pulvérisé et traité par l'eau, il régénère l'acétanilide en totalité.

Espérant préparer ce corps à l'état cristallisé, j'ai fait agir les deux composants en suspension dans le sulfure de carbone (l'acétanilide est presque insoluble dans ce liquide).

Voici les quantités employées :

Acétanilide	5 gr.
Chlorure d'aluminium	5 gr.
Sulfure de carbone	200 cc

Elles correspondent exactement à 2 molécules d'acétanilide pour 1 de chlorure. A froid, il se produit une matière gélatineuse, analogue à l'alumine ; elle se transforme après une ébullition de 3/4 d'heure environ au bain-marie et au réfrigérant ascendant en une huile jaunâtre plus dense que le sulfure de carbone et se concrétant par refroidissement.

La combinaison double ainsi obtenue, privée du sulfure de carbone qui l'imprègne, se présente sous forme d'une masse blanche, à texture cristalline, altérable à l'air humide. Traitée par l'eau, elle se décompose lentement, si elle est en gros fragments, violemment lorsqu'elle est pulvérisée. Chauffée sous une couche de sulfure de carbone, saturé d'acide chlorhydrique, elle fond vers 40° en un liquide jaunâtre, restant facilement en surfusion. Le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et la ligroïne ne la dissolvent pas. Le benzène et le toluène la dissolvent légèrement. L'alcool absolu la décompose avec dégagement de chaleur et d'acide chlorhydrique. Ce dernier provient de l'action du chlorure d'aluminium sur l'alcool. La solution obtenue abandonne par évaporation l'acétanilide cristallisée.

L'analyse de cette substance conduit aux résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^2 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^8 \text{H}^9 \text{O Az}$
Chlore %	38,54	39,51
Aluminium %	10,96	10,22

Les nombres ainsi trouvés se rapprochent suffisamment des chiffres théoriques pour permettre de lui assigner la formule :



surtout si on tient compte de la facilité avec laquelle elle se décompose à l'air.

BUTYRANILIDE

Deux molécules de butyranilide chauffées légèrement avec une molécule de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé donnent lieu à une réaction assez violente sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique, et à la for-

mation d'un liquide homogène brunâtre, se solidifiant par refroidissement. Décomposé par l'eau, ce produit régénère la butyranilide.

Si on met les substances en suspension dans le sulfure de carbone en employant les quantités suivantes :

Butyranilide	3 gr.	(2 mol.)
Chlorure d'aluminium	2 gr. 5	(1 mol.)
Sulfure de carbone	100 ^{cc}	

on obtient après 2 h. d'ébullition au bain-marie et au réfrigérant ascendant une combinaison complète.

La butyranilide et le chlorure d'aluminium sont remplacés par un produit blanc d'apparence analogue au citrate de magnésie granulé. Par refroidissement, il se dépose au fond du ballon où s'est effectué la réaction.

Ce nouveau composé privé du sulfure de carbone qui l'imprègne est assez altérable à l'air humide, il se décompose en fondant, et il est à peu près insoluble dans le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et la ligroïne. L'alcool absolu le décompose avec dégagement de chaleur et d'acide chlorhydrique; le liquide résultant abandonne par évaporation la butyranilide. Traité par l'eau, il se décompose avec une assez grande violence, en régénérant la butyranilide et le chlorure d'aluminium.

La solution obtenue donne à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour
		$\text{Al}^3 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^5 \text{AzH} \cdot \text{CO C}^3 \text{H}^7$
Chlore %	34,97	35,85
Aluminium %	10,16	9,25

ce qui permet d'assigner à la combinaison la formule



ACÉTOPARATOLUIDE

L'acétoparatoluide, légèrement chauffée avec le chlorure d'aluminium anhydre dans des conditions analogues aux précédentes, donne naissance, sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique à un liquide se solidifiant par refroidissement en une masse cornée transparente et jaunâtre. Traitée par l'eau, cette masse régénère l'acétoparatoluide.

Lorsqu'on répète l'expérience en présence de sulfure de carbone avec les quantités suivantes :

Acétoparatoluide	3 gr.	(2 mol.)
Chlorure d'aluminium	2 gr. 5	(1 mol.)
Sulfure de carbone	60 ^{cc}	

L'acétoparatoluide et le chlorure d'aluminium tous deux insolubles dans ce dissolvant se combinent et se transforment, après 1 h. 1/2 environ d'ébullition, en un liquide huileux qui se dépose au fond du ballon. Par refroidissement, ce liquide se prend en une masse blanche à texture cristalline. Parfois le liquide huileux est remplacé par des grumeaux solides blancs analogues à ceux obtenus avec la butyranilide.

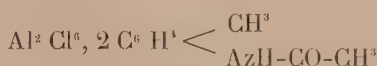
Que le produit obtenu soit granulé ou en masse cristalline, il s'altère à l'air humide, se décompose en fondant, est à peu près insoluble dans le chloroforme et la ligroïne, le sulfure et le tétrachlorure de carbone. Le benzène et le toluène secs et saturés d'acide chlorhydrique le dissolvent légèrement.

L'alcool absolu le détruit comme les combinaisons précédentes et par évaporation abandonne l'acétoparatoluide cristallisée.

Projeté dans l'eau, il se décompose avec une assez grande violence, l'acétoparatoluide et le chlorure d'aluminium sont régénérés. La solution analysée donne :

	Trouvé	Calculé pour
		$\text{Al}^2 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^4 \begin{cases} \text{CH}^3 \\ \text{AzH-CO-CH}^3 \end{cases}$
Chlore %	36,10	37,63
Aluminium %	11,11	9,71

La formule de la combinaison est donc



MÉTABROMOACÉTOPARATOLUIDE

La propriété que possède l'acétoparatoluide de se combiner au chlorure d'aluminium peut s'étendre à ses dérivés de substitution et en particulier à l'un de ses dérivés bromés, le composé méta.

En effet, lorsqu'on chauffe un mélange de 3 gr. de metabromoacétoparatoluide (2 mol.) et de 1 gr. 7 de chlorure d'aluminium anhydre (1 mol.) en suspension dans 100^{cc} de sulfure de carbone, on obtient après 2 h. d'ébullition à reflux, un composé solide, blanc grisâtre et cristallisé.

Ce corps se décompose en fondant et s'altère facilement à l'air humide. Il est à peu près insoluble dans la ligroïne, le chloroforme, le sulfure et le tétrachlorure de carbone. L'alcool absolu le détruit. Traité par l'eau, il se décompose avec violence en régénérant le metabromoacétoparatoluide. En un mot, il jouit des mêmes propriétés que la combinaison analogue de l'acétoparatoluide. Un dosage de chlore et d'alumine, conduisant aux résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour
		$\text{Al}^2 \text{Cl}^6, 2 \text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O Br. Az}$
Chlore %	29,16	29,41
Aluminium %	9,59	9,24

permet de lui assigner la formule.



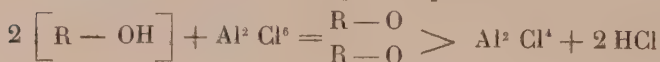
DEUXIÈME PARTIE

Tous les corps étudiés dans la première partie de ce mémoire provenaient de la combinaison sans élimination d'acide chlorhydrique, de 2 molécules d'un composé, ne possédant pas d'oxhydryle sauf les acétones phénols, et de 1 molécule de chlorure d'aluminium. Leur formule générale, $\text{Al}^3 \text{Cl}^6$, 2 C, en fait des composés d'addition.

Ceux que je vais passer maintenant en revue sont de véritables produits de substitution. Ils proviennent toujours de l'action de 2 molécules du composé (cette fois renfermant un oxhydryle), sur une molécule de chlorure d'aluminium, mais avec élimination de 2 molécules d'acide chlorhydrique. Leur formule générale est :



Ils prennent naissance d'après l'équation :



et sont pour la plupart bien cristallisés.

Traités par l'eau, ils régénèrent le corps organique et du chlorure d'aluminium hydraté.



Mes expériences ont porté sur les alcools, les phénols et les acides.

CHAPITRE I

ALCOOLS

Les alcools méthylique, éthylique, propylique, butylique et amylique m'ont donné avec le chlorure d'aluminium des combinaisons bien cristallisées, mais leur composition varie avec la quantité de dissolvant et de chlorure employés et le temps pendant lequel on a chauffé.

Elles proviennent très probablement d'une dissociation partielle, comme cela a lieu pour le Bornéol, de la combinaison formée par 1 molécule de chlorure et 2 molécules d'alcool avec élimination de 2 molécules d'acide chlorhydrique.

Je me propose de revenir plus tard sur cette question qui semble de prime abord assez complexe.

Je ne décrirai ici que la combinaison bien cristallisée et bien définie que m'a donné le bornéol, alcool secondaire d'un genre particulier.

BORNÉOL

Lorsqu'on chauffe au bain-marie vers 70-80° 2 molécules de bornéol pulvérisé et 1 molécule de chlorure d'aluminium anhydre récemment préparé, il se produit une réaction vive, avec dégagement d'acide chlorhydrique; la masse se liquéfie en partie. En chauffant vers 110-120°, on complète la réaction et on obtient un liquide bien homogène qui, par refroidissement, se prend en une masse cristalline jaune brun; cette dernière, traitée par l'eau, régénère le bornéol.

Si l'on répète la même expérience, en présence de sulfure de carbone, on obtient un produit bien défini sous forme de cristaux volumineux. Ce nouveau corps se dissociant dans une quantité trop grande de sulfure de carbone, il est important d'opérer de la façon suivante :

Dans un ballon de 150^{cc} contenant 10 gr. (2 mol.) de bornéol dissous dans 40^{cc} de sulfure de carbone, on ajoute 8 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium. La combinaison s'effectue à la température ordinaire, avec un dégagement de chaleur assez considérable et formation de cristaux jaunâtres. On achève la réaction en chauffant le ballon au bain-marie et au réfrigérant ascendant pendant 1/2 heure environ. La quantité théorique d'acide chlorhydrique s'est alors dégagée et il s'est formé une liqueur rouge foncé, parfaitement limpide qui, par refroidissement, laisse cristalliser le nouveau produit (1). (Il est quelquefois nécessaire d'amorcer la cristallisation avec une petite quantité de la combinaison préparée sans sulfure de carbone).

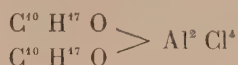
Il se présente tantôt en petites lamelles hexagonales, roses, tantôt en cristaux volumineux atteignant parfois une longueur de 5 à 6 centimètres. La coloration rose est due surtout à l'action de la lumière. Cette combinaison est très altérable à l'air, elle est soluble sans décomposition dans le benzène, le toluène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, en petite quantité. A chaud ou lorsque la dilution est trop grande, elle se dissocie. Projetée dans l'eau, elle se décompose assez vivement en donnant une solution de chlorure d'aluminium et régénérant le bornéol.

(1) Dans une Note à l'Académie (C. R. Juillet 1894), j'avais classé ce composé parmi les produits d'addition ; j'opérais sur de très petites quantités de matière et j'avais attribué à tort, le faible dégagement d'acide chlorhydrique, à une décomposition partielle de la combinaison.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour
		$\text{Al}^2 \text{Cl}^4 \begin{matrix} < \text{O H}^{17} \text{C}^{10} \\ < \text{O H}^{17} \text{C}^{10} \end{matrix}$
Chlore %	27,89	28,23
Aluminium %	11,21	10,93

La formule de ce composé est donc



la réaction lui ayant donné naissance étant :



CHAPITRE II

PHÉNOLS

ET LEURS COMPOSÉS DE SUBSTITUTION

I. — Phénol ordinaire [Benzénol]

Lorsqu'on ajoute peu à peu à 2 molécules de phénol pur et anhydre 1 molécule de chlorure d'aluminium il se produit une élévation de température assez considérable,

la masse se liquéfie, il se dégage 2 molécules d'acide chlorhydrique, et il se forme un produit de substitution d'après l'équation :



L'introduction du chlorure doit être facilitée par la chaleur, car la liqueur s'épaissit et la réaction s'arrête. Par refroidissement la combinaison obtenue se prend en une masse cristalline grisâtre régénérant le phénol lorsqu'on la traite par l'eau.



Elle peut s'obtenir dans un état de pureté beaucoup plus grand si on opère en présence de sulfure de carbone.

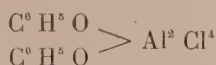
On dissout 10 gr. (2 mol.) de phénol dans 100^{cc} de sulfure de carbone et on ajoute à froid 14 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. Ce dernier disparaît en donnant lieu à une élévation de température assez considérable et à un dégagement abondant d'acide chlorhydrique. On complète la réaction en chauffant pendant 1 heure environ au bain-marie et à reflux jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique ce qui a lieu lorsqu'on en a recueilli 3 gr. (th. 3, 8). La liqueur bouillante est alors décantée dans un matras plein d'acide chlorhydrique gazeux et sec ; on la chauffe à nouveau pour redissoudre le précipité qui s'est formé et on l'abandonne à un refroidissement lent. La combinaison double se sépare en petits cristaux blancs très altérables à l'air humide, fondant à 181-183° et se décomposant vers 200°. Ils sont très solubles dans le sulfure de carbone et l'alcool absolu sans décomposition, légèrement solubles dans le

chloroforme et le benzène à froid, décomposables par ces deux corps à chaud, insolubles dans la ligroïne et le tétrachlorure de carbone. Projetés dans l'eau, ils se décomposent en régénérant le phénol et le chlorure d'aluminium hydraté, d'après l'équation que j'ai indiquée plus haut.

Soumis à l'analyse, ils ont donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Al}^2 \text{Cl}^4, 2 \text{C}^6 \text{H}^5 \text{O}$
Chlore %	36,92	37,07
Aluminium %	15,06	14,36

ce qui permet de leur assigner la formule



Dérivés chlorés du Phénol

Les composés de substitution chlorés du phénol donnent également des combinaisons avec le chlorure d'aluminium.

M. Barral (1) a déjà obtenu en chauffant 1 mol. de chlorure d'aluminium avec 2 mol. d'hexachlorophénol des cristaux bruns d'une combinaison de pentachlorophénol et de chlorure d'aluminium. Il représente ce produit, capable en présence des chlorures d'acides, de fournir les éthers du pentachlorophénol, par la formule



Il suppose qu'il provient de la décomposition par la chaleur avec perte de chlore, du composé d'addition de l'hexachlorophénol



(1) *Thèse inaugurale*. Paris, p. 55.

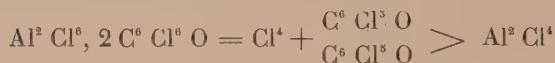
Toutes les combinaisons doubles des phénols substitués que j'ai pu analyser exactement m'ayant conduit à la formule générale



il est présumable que celle de M. Barral doit être représentée par



Son mode de formation est alors le suivant.

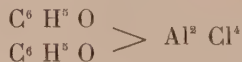


La combinaison double de l'hexachlorophénol rentrant dans la formule générale $\text{Al}^3 \text{Cl}^6$, 2 C des composés d'addition que j'ai étudiés.

Quant à l'action des chlorures d'acides sur la combinaison de pentachlorophénol et de chlorure d'aluminium, elle sera la suivante :



Elle vient à l'appui de l'étude que j'ai faite (1) sur le mécanisme de la préparation du benzoate de phényle par le phénol et le chlorure de benzoyle, avec formation intermédiaire du produit :



(1) Cette thèse, Ethers.

ORTHOCHLOROPHÉNOL [$\text{Chloro}_2 \text{ benzénol}_1$]

Lorsqu'on ajoute du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé à du phénol orthochloré, il s'y dissout dans la proportion de 1 molécule pour 2 de phénol substitué. Cette dissolution qui est tout d'abord accompagnée d'une élévation de température et d'un dégagement abondant d'acide chlorhydrique, se ralentit à cause de l'épaississement de la masse, et il devient nécessaire de chauffer pour compléter la réaction.

Le liquide obtenu se prend par refroidissement en une masse vitreuse violacée qui régénère l'orthochloro-phénol, lorsqu'on la traite par l'eau. En présence de sulfure de carbone, elle peut s'obtenir cristallisée.

On dissout 10 gr. (2 mol.) d'orthochlorophénol dans 150^{cc} de sulfure de carbone et on ajoute peu à peu à froid 10 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium pulvérisé. Les premières additions donnent lieu à la formation d'une masse blanche, analogue à l'alumine, qui disparaît sous l'influence de nouvelles quantités de chlorure. Ce dernier se dissout presque complètement, avec élévation de température et dégagement d'acide chlorhydrique (2 mol.). On achève la réaction en chauffant 1 heure environ au bain-marie à reflux, et on abandonne au refroidissement. La combinaison double se dépose sous forme d'une poudre cristalline, blanche, fondant à 207-210°, se décomposant vers 220° et très altérable à l'air humide. Elle est peu soluble dans le sulfure de carbone, insoluble dans le tétrachlorure de carbone et la ligroïne, très soluble dans l'alcool absolu sans décomposition. Projetée dans l'eau, elle est détruite avec violence, régénérant le phénol orthochloré et le chlorure d'aluminium hydraté.

Soumise à l'analyse, elle donne :

Trouvé.	Calculé pour
	$\begin{array}{c} \text{C}^6 \text{H}^4 < \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \text{O}_4 \end{array} > \text{Al}^2 \text{Cl}^4 \\ \text{C}^6 \text{H}^4 < \begin{array}{c} \text{O}_4 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \end{array}$
Chlore % 30,58	31,41
Aluminium % 13,09	12,21

PARACHLOROPHÉNOL [Chloro, benzénol₄]

Lorsqu'on projette du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé dans du parachlorophénol fondu, il se dissout, donne lieu à un vif dégagement d'acide chlorhydrique, et à une élévation de température très sensible. Peu à peu la masse devenant sirupeuse, le chlorure ne réagit plus et il devient nécessaire de chauffer pour en introduire de nouvelles quantités. Lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique cesse, ce qui a lieu, lorsqu'à 2 molécules de parachlorophénol, on a ajouté 1 mol. de chlorure d'aluminium, on abandonne au refroidissement. La masse fondue se solidifie en une masse vitreuse grisâtre, décomposable par l'eau avec régénération du phénol chloré.

Si on répète cette expérience en employant le sulfure de carbone comme dissolvant, la combinaison double s'obtient cristallisée.

On opère avec les mêmes quantités qu'on pour le phénol orthochloré. A chaque addition de chlorure, il se produit un dégagement abondant d'acide chlorhydrique et la réaction s'effectue sans échauffement sensible. On porte à l'ébullition à reflux pendant 4 h. environ, afin d'obtenir une dissolution complète. La liqueur limpide abandonnée au refroidissement, laisse déposer des cristaux incolores, bien définis fondant à 185-187°, se décomposant vers 193° et constituant la combinaison double de parachlorophénol

et de chlorure d'aluminium. Ces cristaux sont très solubles à froid dans l'alcool absolu, assez solubles à chaud dans le sulfure de carbone, insolubles dans le tétrachlorure de carbone et la ligroïne. Le chloroforme les dissout en donnant lieu à un dégagement d'acide chlorhydrique. Exposés à l'air humide, ils deviennent opaques en se décomposant. L'eau agit sur eux avec violence, régénère le parachlorophénol et le chlorure d'aluminium hydraté.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Trouvé	Calculé pour
	$\begin{array}{c} \text{C}^6 \text{H}^4 < \begin{array}{c} \text{Cl}_4 \\ \text{O}_4 \end{array} > \text{Al}^2 \text{Cl}^4 \\ \text{C}^6 \text{H}^4 < \begin{array}{c} \text{O}_4 \\ \text{Cl}_4 \end{array} \end{array}$
Chlore % 31,02	31,41
Aluminium % 12,80	12,21

Dérivés nitrés du phénol

ORTHONITROPHÉNOL [Nitro₁ benzénol₂]

Lorsqu'on mélange à froid 1 molécule de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé avec 2 mol. d'orthonitrophénol, la masse rougit immédiatement ; si on élève la température, elle se boursoufle par suite d'un dégagement abondant d'acide chlorhydrique, puis elle entre en fusion tranquille. Si on dépasse un tant soit peu cette température de fusion, il se produit une décomposition brusque et des torrents de vapeurs rouges mélangées d'acide

chlorhydrique, s'échappent du ballon. Pour obtenir un produit pur, il est nécessaire d'opérer en présence d'un dissolvant.

9^{gr} 5 (1 mol.) de chlorure d'aluminium bien pulvérisés sont ajoutés à une dissolution froide de 10 gr. (2 mol.) d'orthonitrophénol dans 100^{cc} de sulfure de carbone. La liqueur se colore en rouge foncé sans échauffement sensible et une petite quantité d'acide chlorhydrique se dégage. On maintient le liquide à l'ébullition à reflux, jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique (th. 3 gr.) On verse la liqueur bouillante dans un matras plein de gaz chlorhydrique sec, pour la séparer de l'excès de la combinaison double qui s'est déposé en poudre cristalline au fond du ballon où on opère et on l'abandonne à un refroidissement lent.

Le produit cristallise en petites aiguilles rouge orangé, altérables à l'air humide et fusibles avec décomposition à 163-165°. Elles sont très peu solubles dans le sulfure de carbone, insolubles dans la ligroïne et le tétrachlorure de carbone qui se colorent néanmoins en jaune par suite de la dissolution d'une petite quantité d'orthonitro phénol provenant d'une faible décomposition.

En présence d'eau, elles se détruisent lentement en régénérant l'orthonitrophénol.

Leur composition résulte de l'analyse suivante :

	Trouvé	Calculé pour
		$\begin{array}{c} \text{C}^6 \text{ H}^4 < \begin{array}{c} \text{Az O}_1^2 \\ \text{O}_2^2 \end{array} > \text{Al}^2 \text{Cl}^2 \\ \text{C}^6 \text{ H}^4 < \begin{array}{c} \text{O}_2^2 \\ \text{Az O}_1^2 \end{array} \end{array}$
Chlore %	28,93	30,02
Aluminium %	12,01	11,62

PARANITROPHÉNOL [Nitro₁, benzénol₄]

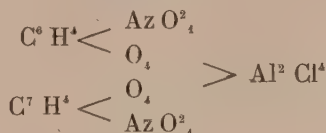
Le paranitrophénol traité par le chlorure d'aluminium dans les mêmes conditions que son isomère ortho donne un liquide rouge foncé se décomposant brusquement lorsqu'on le chauffe un peu au-dessus de son point de fusion, avec dégagement abondant de vapeurs violettes mélangées d'acide chlorhydrique,

Pour obtenir un produit suffisamment pur et pouvant être soumis à l'analyse, on opère de la façon suivante :

On met en suspension 5 gr. (2 mol.) de paranitrophénol dans 200^{cc} de sulfure de carbone et on ajoute à froid 4 gr. 7 (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé, le produit qui se forme étant à peu près insoluble dans le sulfure de carbone. Lorsqu'il arrive en contact avec le paranitrophénol, il se colore en jaune d'or par suite d'une faible combinaison, mais le dégagement d'acide chlorhydrique est à peine sensible ; pour effectuer la réaction, on chauffe au bain-marie et à reflux. Après 6 heures environ d'ébullition continue, la quantité théorique d'acide chlorhydrique (2 gr. 6) s'est dégagée et la combinaison est complète. On abandonne alors au refroidissement et on essore entre deux plaques de porcelaine poreuse, placées dans l'air sec en présence de paraffine, la poudre brune qui s'est déposée au fond du ballon.

Le nouveau corps obtenu, est sous forme d'une poudre jaune de chrome fondant à 99-100°, se décomposant vers 108° et assez altérable à l'air humide. Il est à peu près insoluble dans la ligroïne, le sulfure et le tétrachlorure de carbone. Projeté dans l'eau, il se décompose violemment en régénérant le paranitrophénol et le chlorure d'aluminium hydraté

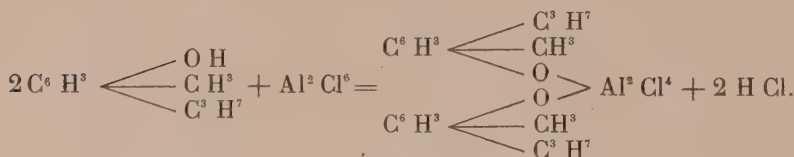
L'analyse lui assigne la formule



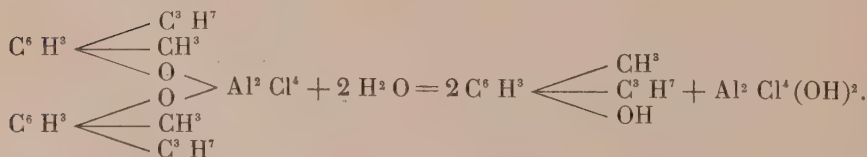
II. — Thymol. [Méthyl, propyl, benzénol_s]

Lorsqu'on ajoute à froid du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé à du thymol également pulvérisé, les deux poudres se mélangent sans réagir. Si on élève la température, pour fondre le thymol (50°), la combinaison s'effectue alors assez vivement, de l'acide chlorhydrique se dégage, et le chlorure d'aluminium se dissout dans la proportion de 1 mol. pour 2 de thymol.

Le nouveau corps se forme d'après l'équation :



La liqueur jaunâtre obtenue, abandonnée au refroidissement, se prend en une masse vitreuse, décomposable par l'air humide et par l'eau, avec régénération de thymol.



Cette masse constitue la combinaison double de thymol et de chlorure d'aluminium.

En répétant l'expérience en présence de sulfure de carbone, on peut l'obtenir cristallisée.

On dissout 20 gr. (2 mol.) de thymol dans 80^{cc} de sulfure de carbone et on ajoute peu à peu 17 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium. Cette addition produit une élévation de température et un dégagement d'acide chlorhydrique ; en même temps le chlorure disparaît en partie et la liqueur jaunit. Pour compléter la réaction, on chauffe au bain-marie et à reflux en ayant soin de recueillir l'acide chlorhydrique qui se dégage. Après 4 h. 1/2 d'ébullition, le dégagement gazeux a cessé, la liqueur est devenue rouge et tout le chlorure a disparu. La quantité d'acide recueillie est 4 gr. 5. En supposant que la réaction s'effectue entre 2 molécules de thymol et 1 molécule de chlorure d'aluminium, avec élimination de 2 molécules d'acide chlorhydrique, elle devrait être 4 gr. 86. La liqueur obtenue décantée bouillante dans un matras rempli au préalable d'acide chlorhydrique gazeux sec, est chauffée à nouveau pour redissoudre le produit qui s'est précipité. La combinaison double cristallise par refroidissement. Parfois il est nécessaire d'agiter le matras pour provoquer la cristallisation.

Cette nouvelle combinaison privée du sulfure de carbone qui l'imprègne, se présente en cristaux incolores, rougissant à la lumière, fondant à 142-145° et se décomposant à 150°. Exposés à l'air humide, ils deviennent opaques en se recouvrant d'alumine provenant de leur décomposition.

Ils sont très solubles dans le sulfure de carbone, où ils restent facilement en sursaturation, très solubles dans l'alcool absolu qui les abandonne à nouveau par évaporation dans l'air bien sec, peu solubles dans le benzène et le tétrachlorure de carbone, insolubles dans la ligroïne.

Projetés dans l'eau, ils se décomposent en régénérant le thymol et le chlorure d'aluminium hydraté.

Soumis à l'analyse, ils ont donné :

	Trouvé	Calculé pour [C ¹⁰ H ¹³ O] ² Al ² Cl ⁴ ,
Chlore %	27,87	28,68
Aluminium %	12,19	11,11

III. — Naphtols α et β [Naphtalène ols α et β]

Une molécule de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé ajoutée à 2 mol. de naphtol α ou β fondu se dissout avec dégagement d'acide chlorhydrique et formation d'un liquide rouge foncé se prenant par refroidissement en une masse vitreuse.

Cette masse, traitée par l'eau, se décompose lentement et régénère le naphtol qui est entré en réaction.

Si on répète l'expérience en présence de sulfure de carbone, dans l'espoir d'obtenir ces composés cristallisés, la réaction est incomplète. La combinaison double qui se forme est, en effet, à peu près insoluble dans le sulfure de carbone, elle recouvre alors la surface du chlorure et empêche toute réaction ultérieure. L'ébullition doit donc être maintenue très longtemps, et le chlorure d'aluminium, introduit, pulvérisé le plus finement possible.

Par ce mode opératoire, j'ai obtenu avec le naphtol β une poudre jaunâtre et avec le naphtol α , mais en très petite quantité, des cristaux rouges microscopiques, solubles dans l'alcool absolu, décomposables par l'eau avec régénération du naphtol α et donnant à l'analyse des résultats se rapprochant suffisamment de ceux exigés par la formule



IV. — Phénols à fonction mixte

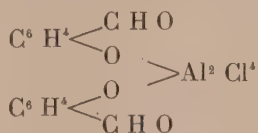
ALDÉHYDE SALICYLIQUE [Benzène ol₂ al₁]

Cette aldéhyde, possédant la fonction phénolique, se combine au chlorure d'aluminium en donnant un produit de substitution avec élimination d'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on ajoute 1 mol. de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé à 2 mol. d'aldéhyde salicylique, il se produit une réaction très vive avec élévation de température; de l'acide chlorhydrique se dégage en assez grande quantité et on obtient après refroidissement un produit résineux brun qui décomposé par l'eau, régénère l'aldéhyde.

En présence de sulfure de carbone comme dissolvant, on obtient après 4 h. d'ébullition continue et refroidissement un produit jaunâtre, amorphe, à peu près insoluble dans le sulfure de carbone, le benzène et la ligroïne, très soluble dans l'alcool absolu, altérable à l'air humide et décomposable par l'eau en aldéhyde salicylique et chlorure d'aluminium hydraté.

Cette combinaison ne m'a pas semblé présenter des garanties suffisantes de pureté pour être soumise à l'analyse. Elle doit néanmoins répondre par analogie à la formule :



SALICYLATE DE MÉTHYLE [Benzène (ol₁ oate₂) de méthyle]

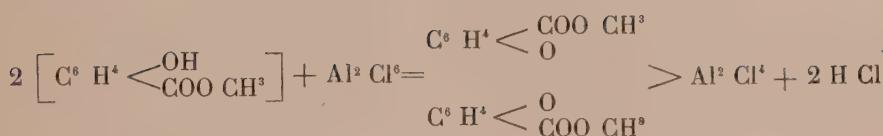
Cet éther renfermant un oxhydyle, donne également avec le chlorure d'aluminium, une combinaison de substitution avec élimination d'acide chlorhydrique.

En effet, lorsqu'on ajoute du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé à du salicylate de méthyle, il se produit une vive réaction avec élévation de température, dégagement d'acide chlorhydrique et dissolution du chlorure. Peu à peu, par suite de l'épaississement de la masse, le chlorure cesse de réagir et il devient nécessaire de chauffer légèrement pour en dissoudre de nouvelles quantités. Si on arrête l'opération lorsqu'on a introduit 1 mol. de chlorure pour 2 de salicylate de méthyle, on obtient un liquide légèrement jaunâtre, se carbonisant par élévation de température et se prenant par refroidissement en une masse solide transparente, régénérant l'éther lorsqu'on la traite par l'eau.

En opérant dans le sulfure de carbone, il faut maintenir le mélange en ébullition, à reflux pendant plusieurs heures, pour que la quantité théorique d'acide chlorhydrique (2 mol.) se dégage et que la combinaison soit complète. Le chlorure d'aluminium introduit se trouve alors transformé en une huile jaunâtre, plus dense que le sulfure de carbone, et se solidifiant par refroidissement.

Cette combinaison double est insoluble dans la ligroïne, le benzène et le tétrachlorure de carbone. Elle se dissout à froid et sans décomposition dans l'alcool absolu. Exposée à l'air humide, elle se liquéfie en régénérant le salicylate de méthyle. L'eau produit cette même décomposition, mais plus rapidement.

Je ne l'ai pas soumise à l'analyse, mais on peut déduire sa composition de son mode de préparation. En effet, dans le sulfure de carbone surnageant la combinaison insoluble formée, on ne retrouve trace ni de la molécule de chlorure d'aluminium ni des 2 molécules de salicylate introduites. D'ailleurs le dégagement d'acide chlorhydrique correspond à 2 molécules. La réaction a donc lieu d'après l'équation.



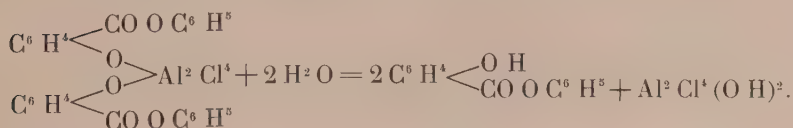
SALICYLATE DE PHÉNYLE [Benzène ol, oate, de phényle] Salol

Chauffé avec du chlorure d'aluminium dans les mêmes conditions que le salicylate de méthyle, cet éther donne avec dégagement d'acide chlorhydrique, un liquide jaunâtre qui se prend par refroidissement en une masse cornée, décomposable par l'eau avec régénération de salicylate de phényle.

L'expérience, répétée de la façon suivante dans le sulfure de carbone, fournit un produit plus pur.

10 gr. (2 mol.) de salol en solution dans 20^c de sulfure de carbone, sont additionnés de 6 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium. A froid, il se dégage déjà de l'acide chlorhydrique, et le chlorure devient pâteux. On complète la réaction en chauffant 5 h. environ à reflux ; 2 gr. d'acide chlorhydrique se sont alors dégagés (th. 1, 7), et tout le chlorure est remplacé par une huile jaunâtre qui se dépose au fond du ballon. Par refroidissement, elle se prend en une masse également jaunâtre, constituant la combinaison double.

Ce nouveau produit fond vers 50°, est soluble dans l'alcool absolu froid et dans le chloroforme chaud, insoluble dans le benzène, le sulfure et le tétrachlorure de carbone. Exposé à l'air humide, il se décompose partiellement. L'eau agit sur lui sans violence, en régénérant le salol et le chlorure d'aluminium hydraté :



Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants:

	Trouvé	Calculé pour
		$\left[\text{C}^6 \text{H}^4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COO} \end{array} \text{C}^6 \text{H}^4 \right]^2 \text{Al}^3 \text{Cl}^4$
Chlore %	20,98	22,79
Aluminium %	9,43	8,82

Les différences entre les chiffres trouvés et les nombres théoriques s'expliquent facilement, si on remarque que le produit est amorphe, et ne peut par conséquent, présenter un caractère complet de pureté.

V. — Action des chlorures d'acides sur les combinaisons des phénols et du chlorure d'aluminium

L'action varie avec les phénols et les chlorures d'acides qui sont en présence :

Chlorure de Benzoyle et combinaison double du Benzénol et du chlorure d'aluminium

On prépare tout d'abord la combinaison double de benzénol et de chlorure d'aluminium en chauffant pendant 1/2 heure environ au bain-marie à reflux, un mélange de :

Benzénol :	10 gr. (2 mol.)
Chlorure d'aluminium :	14 gr. (1 mol.)
Sulfure de carbone :	150 ^{cc}

Cette combinaison s'effectue avec élimination d'acide chlorhydrique d'après l'équation :



Dans la dissolution ainsi obtenue, on introduit peu à peu au moyen d'un tube à brome 15 gr. (2 mol.) de chlorure de benzoyle et on maintient pendant 3 h. environ à l'ébullition. La réaction suivante a lieu



et on obtient sans élimination d'acide chlorhydrique la combinaison double de benzoate de phényle et de chlorure d'aluminium très bien cristallisée.

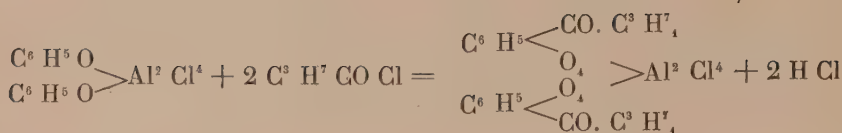
*Chlorure de Butyryle et combinaison double de
Benzénol et de chlorure d'aluminium*

Comme dans l'opération précédente, on a formé la combinaison double avec

5 gr. (2 mol.) de phénol
7 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium
60^{cc} de sulfure de carbone

puis on a introduit peu à peu dans la dissolution chauffée à reflux, 5 gr. 6 (2 mol) de chlorure de butyryle. Après 4 h. environ d'ébullition, on a recueilli 2 gr. d'acide chlorhydrique, (pour la formation du butyryle-phénol, il doit s'en dégager théoriquement 1, 9.) et il s'est déposé au fond du ballon, une huile brune. Par refroidissement cette huile a pris une consistance sirupeuse, mais ne s'est pas concrétée. Traitée par l'eau, elle se décompose avec violence et fournit un mélange de parabutyryle-phénol et de butyrate de phényle où le premier de ces corps domine.

La réaction prépondérante est donc :



et le résultat obtenu est identique à celui que donne l'action du phénol sur la combinaison double de chlorure de butyryle-aluminium ou à celle du chlorure d'aluminium sur un mélange de chlorure de butyryle et de phénol.

Chlorure de Benzoyle et combinaison double de Thymol et de chlorure d'aluminium

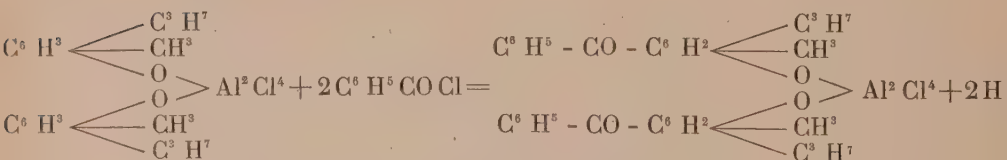
La combinaison double de thymol et de chlorure d'aluminium préparée en chauffant pendant 1/2 heure environ.

20 gr. (2 mol.) de thymol

17 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium

80^{co} de sulfure de carbone

est additionnée de 18 gr. 6 (2 mol.) de chlorure de benzoyle et maintenue à l'ébullition pendant 2 heures. La réaction suivante a lieu



De l'acide chlorhydrique se dégage et la liqueur rougit. Par refroidissement elle ne cristallise pas, la combinaison double étant ou trop soluble, ou liquide. Traitée par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, elle se décompose et la solution sulfocarbonique renferme du benzoyle-thymol fondant à 149° ainsi qu'une petite quantité de benzoate de thymyle qui prend toujours naissance à côté du benzoyle-thymol.

Ce mode opératoire donnant les meilleurs rendements pour l'obtention du benzoyle-thymol, je l'exposerai avec plus de détails à propos de ce corps.

VI. — Action des chlorures d'alcools sur les combinaisons doubles des phénols et du chlorure d'aluminium

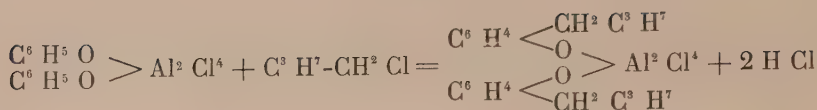
Chlorure d'Isobutyle et combinaison double du Benzénol et du chlorure d'aluminium

Dans un ballon de 250^{cc} environ, on forme la combinaison de benzénol et de chlorure d'aluminium en chauffant pendant 1/2 heure :

10 gr. (2 mol) de benzénol
14 gr. (1 mol) de chlorure d'aluminium
150^{cc} de sulfure de carbone

puis on ajoute peu à peu au mélange en ébullition 9 gr. 8 (2 mol.) de chlorure d'isobutyle placés dans une ampoule à brome ; de l'acide chlorhydrique se dégage. Après 1 h. 1/2 d'ébullition on arrête l'opération ; par refroidissement, il se dépose au fond du ballon une huile brune. Recueillie et traitée par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, cette combinaison double se décompose en donnant un liquide noirâtre, qui, lavé plusieurs fois à l'eau et distillé dans un courant de vapeur d'eau, fournit une huile incolore se concrétant en partie dans le tube du réfrigérant. Ce nouveau produit après cristallisation dans l'alcool fond à 98° et constitue le para-isobutylephénol.

L'action du chlorure d'isobutyle sur le phénate de chlorure d'aluminium a donc été la suivante :



Le rendement en para-isobutylephénol a été de 80 %.
Cette opération constitue donc un mode de préparation
avantageux de ce corps.

*Chlorure de Benzyle et combinaison double du Benzénol
et du chlorure d'aluminium*

J'ai tout d'abord préparé du phénate de chlorure
d'aluminium en chauffant 1/2 heure environ au bain-marie
et à reflux 100 gr. (2 mol.) de benzénol avec 142 gr. (1 mol.)
de chlorure d'aluminium en présence de 500^{cc} de sulfure
de carbone, puis j'ai ajouté peu à peu 134 gr. (2 mol.) de
chlorure de benzyle. La réaction est très vive, chaque
addition produit un dégagement d'acide chlorhydrique
très abondant, et la liqueur rougit. Après 5 h. d'ébullition
j'ai recueilli 38 gr. d'acide chlorhydrique quantité théo-
rique exigée par la formation du benzyle-phénol. La combi-
naison double qui a pris naissance ne cristallisant pas
par refroidissement, on décompose le tout par l'eau, une
partie reste en solution dans le sulfure de carbone,
l'autre forme une matière gélatineuse, verte, insoluble
qu'on sépare par filtration.

Cette matière épuisée par le sulfure de carbone bouillant
dans un appareil à déplacement constitue après dessiccation
une poudre vert jaunâtre renfermant de l'alumine, qu'on
isole au moyen d'acide chlorhydrique et un produit jau-
nâtre, insoluble dans tous les dissolvants provenant très
probablement de l'action du chlorure d'aluminium sur
le chlorure de benzyle.

La liqueur filtrée, lavée plusieurs fois à l'eau et séchée sur du chlorure de calcium est privée de son sulfure de carbone par distillation.

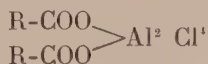
Le résidu laisse ensuite passer de 180 à 185° un peu de phénol non transformé, puis la température s'élève brusquement à 320-322°, point d'ébullition du Benzyle-phénol para qui distille en petite quantité et se solidifie par refroidissement en écailles blanches, onctueuses au toucher et fondant à 82°. Enfin le thermomètre monte au-dessus de 400° et on recueille un produit jaunâtre, cireux, verdissant à l'air et possédant une forte odeur de diphényle-méthane. Je n'ai pu le faire cristalliser. C'est un produit de décomposition que je n'ai pas étudié, il forme la plus grande partie du résidu qu'on soumet à la distillation.

L'action du chlorure de benzyle, n'a pas été comme on le voit, aussi nette que celle du chlorure d'isobutyle.

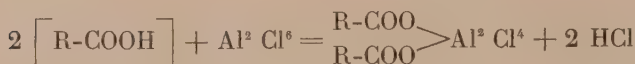
CHAPITRE III

ACIDES

Les acides renfermant comme les phénols un oxhydryle, se combinent également au chlorure d'aluminium, avec élimination d'acide chlorhydrique. Le composé résultant a pour formule générale.



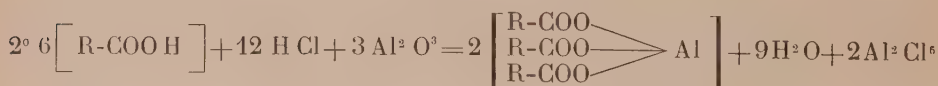
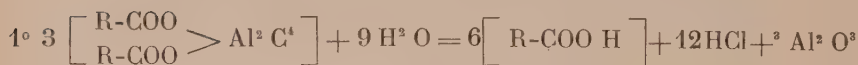
(R, résidu d'hydrocarbure) et il prend naissance d'après l'équation.



Ces corps possèdent des propriétés analogues à celles des composés obtenus avec les phénols et leurs dérivés. Ils se dissolvent dans l'alcool absolu froid sans décomposition, ce qui les distingue des combinaisons d'addition formées par les corps ne renfermant pas d'oxhydryle.

Traités par l'eau, ils régénèrent le chlorure d'aluminium dissocié et l'acide qui entre dans leur composition. Mais cet acide ne se retrouve pas à l'état libre, son hydrogène possédant des propriétés basiques plus prononcées que celui des phénols, il s'empare d'une partie de l'alumine du chlorure dissocié et donne un sel d'aluminium en général insoluble. Ce sel peut être facilement caractérisé par décomposition au moyen d'acide chlorhydrique légèrement étendu. L'acide organique est mis en liberté et on peut en prendre le point de fusion.

La décomposition peut s'exprimer en deux phases :

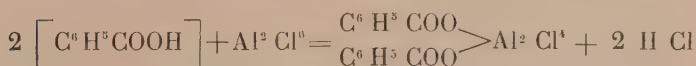


ACIDE BENZOIQUE [Acide benzène-méthyl-oïque]

Lorsqu'on cherche à combiner directement l'acide benzoïque au chlorure d'aluminium, l'acide se sublimant très facilement, la combinaison est incomplète. Si on veut obte-

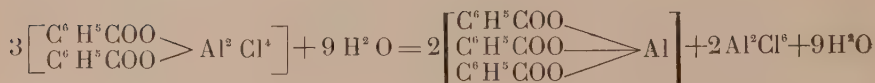
nir un composé bien défini, il est nécessaire d'opérer en présence d'un dissolvant.

On dissout, en chauffant légèrement, 10 gr. (2 mol.) d'acide benzoïque dans 200^{cc} de sulfure de carbone pure et sec et on ajoute après refroidissement 11 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et finement pulvérisé. Cette addition produit une élévation de température et un dégagement assez abondant d'acide chlorhydrique; le chlorure se transforme en un composé blanc peu soluble dans la liqueur. Pour terminer la réaction, on chauffe au bain-marie et à reflux, pendant 7 heures environ, temps nécessaire pour que la combinaison soit complète, ce qu'indique d'ailleurs la cessation de dégagement d'acide chlorhydrique. La quantité de cet acide recueillie pendant l'expérience a été de 3 gr. la théorie en exige 2 gr. 9 d'après l'équation suivante :



La liqueur bouillante est décantée dans un matras plein d'acide chlorhydrique gazeux sec, pour la séparer de l'excès de la combinaison qui forme une poudre blanche cristalline au fond du ballon; elle est chauffée à nouveau pour redissoudre ce qui a pu se précipiter, puis abandonnée à un refroidissement lent. Le produit se dépose tantôt en petits cristaux blancs microscopiques, tantôt en petites boules analogues à des pommes épineuses. Quelle que soit sa forme cristalline, ce nouveau composé s'altère à l'air humide en donnant du benzoate et du chlorure d'aluminium, il fond à 160°-165°, il est légèrement soluble dans le sulfure de carbone, peu soluble dans le tétrachlorure, insoluble dans la ligroïne et le chloroforme. L'alcool absolu le dissout en grande quantité à froid sans le décomposer; le liquide obtenu est très altérable à l'air humide.

Projeté dans l'eau, il se décompose assez vivement d'après l'équation :



Il se forme du chlorure d'aluminium plus ou moins dissocié qui reste en solution et du benzoate d'aluminium presque insoluble. Pour caractériser ce dernier corps, on le recueille après l'avoir complètement débarrassé de chlorure d'aluminium par une série de lavages à l'eau distillée, on le met en suspension dans l'eau et on le décompose à chaud par l'acide chlorhydrique. La solution limpide obtenue abandonne par refroidissement des cristaux d'acide benzoïque, et on peut au moyen de l'ammoniaque, y déceler la présence de l'alumine.

L'analyse de cette combinaison s'effectue de la manière suivante : on la traite par l'eau, on ajoute une quantité connue d'acide chlorhydrique, pour décomposer le benzoate d'aluminium formé, on agite avec un peu d'éther qui s'empare de l'acide benzoïque mis en liberté, et on dose le chlore et l'aluminium dans la liqueur décantée. De la quantité de chlore trouvée, on retranche celle qui correspond à l'acide chlorhydrique ajouté et on obtient alors :

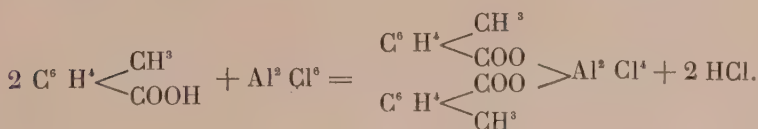
	Trouvé	Calculé pour
		$\begin{array}{c} \text{C}^6 \text{H}^5 \text{COO} \\ \text{C}^6 \text{H}^5 \text{COO} \end{array} \text{Al}^3 \text{Cl}^4$
Chlore %	31,02	32,34
Aluminium %	13,21	12,52

ACIDE PARATOLUIQUE (Acide benzène méthyl,
méthylolique.)

L'acide paratoluique se sublimant, comme l'acide benzoïque, ne peut se combiner directement au chlorure d'aluminium. On a donc recours à un dissolvant pour obtenir la combinaison des deux corps.

Dans un ballon de 250^{cc} environ, que l'on peut chauffer au bain-marie et relier à un réfrigérant ascendant, on introduit 5 gr. (2 mol.) d'acide paratoluique et 100^{cc} de sulfure de carbone. La plus grande partie de l'acide reste en suspension, car il est peu soluble dans le sulfure de carbone. On ajoute alors par petites portions à ce mélange froid 5 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. Ces additions donnent lieu à une légère élévation de température et à un dégagement d'acide chlorhydrique assez considérable; en même temps le chlorure et l'acide entrent en solution. On termine la réaction en faisant bouillir jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique, ce qui demande environ 1 heure.

L'acide recueilli correspond alors à la quantité théorique indiquée par l'équation :



Si le ballon où on opère ne plonge pas complètement dans l'eau du bain-marie, les parties de la liqueur limpide et brunâtre, refroidies par l'air ambiant, laissent déposer des cristaux, bien que le sulfure de carbone soit en pleine ébullition.

La solution abandonne, par refroidissement, des cristaux lamellaires, incolores, fondant à 180° et se recouvrant d'alumine, lorsqu'on les expose à l'air humide. Ils sont assez solubles dans le sulfure et le tétrachlorure de carbone, peu solubles dans le chloroforme, insolubles dans la ligroïne. L'alcool absolu les dissout à froid sans décomposition. Projetés dans l'eau, ils se décomposent assez vivement avec formation de chlorure d'aluminium en solution plus ou moins dissocié et de paratoluat d'aluminium très peu soluble. On caractérise ce dernier en le décomposant par l'acide chlorhydrique, prenant le point de fusion de l'acide mis en liberté et décélant l'alumine dans la solution au moyen d'ammoniaque.

L'analyse de cette combinaison s'effectue d'une façon identique à celle employée pour la combinaison de l'acide benzoïque.

Les résultats obtenus sont :

	Trouvé	Calculé pour
		$ \begin{array}{c} \text{C}^6 \text{H}^4 < \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{COO} \end{array} > \text{Al}^3 \text{Cl}^4 \\ \text{C}^6 \text{H}^4 < \begin{array}{l} \text{COO} \\ \text{CH}^3 \end{array} > \end{array} $
Chlore %	29,62	30,40
Aluminium %	12,15	11,77

ACIDE CINNAMIQUE [Acide Benzène propène, oïque]

L'acide cinnamique, chauffé avec du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé s'y combine avec dégagement d'acide chlorhydrique, mais une partie de l'acide échappe à l'action du chlorure et il y a avantage à opérer en présence d'un dissolvant. On chauffe au bain-marie et à reflux, un mélange de 10 gr. (2 mol.) d'acide cinnamique

et de 9 gr. (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et finement pulvérisé avec 250^{cc} de sulfure de carbone, quantité nécessaire pour dissoudre à l'ébullition tout l'acide cinnamique. Après neuf heures d'ébullition continue, il s'est dégagé 3 gr. d'acide chlorhydrique (Théorie 2,4) et la combinaison qui a pris naissance se trouve au fond du ballon sous forme d'un liquide sirupeux se prenant par refroidissement en une masse cornée, jaunâtre, fondant à 195°-200°. Ce nouveau composé est insoluble dans la ligroïne, le chloroforme, le sulfure et le tétrachlorure de carbone, très soluble à froid et sans décomposition dans l'alcool absolu. Exposé à l'air humide, il blanchit en se recouvrant de cinnamate d'aluminium. Traité par l'eau, il se décompose violemment lorsqu'il est pulvérisé, lentement lorsqu'il est en gros fragments en donnant du chlorure et du cinnamate d'aluminium.

Soumis à l'analyse d'une manière analogue à celle employée pour les combinaisons précédentes, il donne des résultats permettant de lui assigner la formule



TROISIÈME PARTIE

Dans le cours de mes recherches sur les combinaisons doubles du chlorure d'aluminium avec les composés organiques, j'ai préparé un certain nombre de cétones nouvelles. Toutes ont été obtenues en décomposant par l'eau la combinaison, en général, bien cristallisée qu'elles donnent avec le chlorure d'aluminium et qui répond à la formule



Leur étude sortant un peu du cadre de ce sujet, je me contenterai d'indiquer sommairement quelques-unes de leurs propriétés, me proposant d'y revenir dans un autre mémoire.

CHAPITRE I

Cétones proprement dites

PROPYLE-BIPHÉNYLE CÉTONE PARA

Lorsqu'on traite par l'eau, la combinaison double que forme le chlorure d'aluminium en agissant sur un mélange de biphényle et de chlorure de butyryle dans les propor-

tions indiquées précédemment (1) on obtient un produit solide blanchâtre. Cristallisé dans l'alcool à 95°, il se présente en petites lamelles nacrées, onctueuses au toucher et fusibles à 94°. Elles sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther, le chloroforme, le benzène, le toluène, l'acide acétique et le sulfure de carbone.

Leur composition est fixée par l'analyse suivante :

Matière employée	0 gr. 188
CO ²	0 ,5745
H ² O	0 ,119

D'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ⁷ -CO-C ⁸ H ⁸
Carbone	85,61	85,71
Hydrogène	7,22	7,09
Oxygène	»	7,20

Pour déterminer la position du butyryle sur le noyau, j'ai soumis la cétone à l'oxydation.

Action de l'acide chromique.—4gr. de propyle-biphényle cétone dissous dans 100^{cc} d'acide acétique cristallisable, ont été additionnés peu à peu de 10 gr. d'acide chromique en solution également acétique. Après avoir maintenu la liqueur au bain-marie pendant 5 h. environ, on l'étend d'eau.

Le précipité formé est recueilli, lavé légèrement et mis à bouillir avec de la soude étendue. Elle s'empare des acides qui ont pris naissance. La liqueur obtenue, neutralisée par l'acide sulfurique, laisse précipiter les acides. Pour les purifier on les dissout dans l'éther et on agite la solution étherée avec de la soude. Les nouveaux sels de

(1) Cette thèse, p. 44.

soude, décolorés par un traitement au noir animal lavé, sont alors décomposés par l'acide sulfurique.

Le précipité formé, cristallise dans l'alcool à 95° en lamelles blanches nacrées, onctueuses au toucher et fusibles à 219°; elles constituent l'acide parabiphényle carbonique. Cette oxydation permet d'affirmer que le butyryle est en position para; la formule de la propyle-biphényle cétone est donc



PHÉNYL-FLUORÉNYLE CÉTONE

On obtient le benzoyle-fluorène à peu près pur et avec un rendement de 74 % en décomposant par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique la combinaison double qu'il forme avec le chlorure d'aluminium, combinaison dont j'ai indiqué précédemment le mode de préparation (1).

Le produit solide et jaunâtre résultant est dissous dans la ligroïne. La solution filtrée après décoloration par le noir animal lavé, abandonne par refroidissement des cristaux de benzoyle-fluorène. On les purifie par une seconde cristallisation dans l'alcool bouillant. Ils sont formés de petites aiguilles brillantes légèrement jaunâtres fondant à 123°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool à froid, très solubles à chaud, assez solubles dans la ligroïne, l'éther, le benzène, le toluène et le sulfure de carbone, très solubles dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.

L'analyse suivante fixe leur composition :

Matière employée 0 gr. 141			
CO ²	0,	459	
H ² O	0,	067	

(1) Voir cétones I^{re} partie. Cette thèse, p. 56.

ce qui fait en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^6 H^5 - CO - C^{13} H^5$
Carbone	88,78	88,88
Hydrogène	5,27	5,18
Oxygène	»	5,94

Je n'ai pas déterminé jusqu'à présent la place qu'occupe le radical benzoyle.

Hydrogénation. — L'hydrogénation du benzoyle-fluorène effectuée avec l'amalgame de sodium à 2,5 % en milieu alcalin donne lieu à la formation d'un alcool secondaire qui prend naissance d'après l'équation.



Je l'ai obtenu de la façon suivante, avec un rendement de 70 % :

5 gr. de benzoyle-fluorène en solution dans 200^{cc} d'alcool à 95° étendu de 50^{cc} d'eau, sont maintenus au bain-marie et additionnés par petites portions de 300 gr. d'amalgame de sodium à 2,5 %. Au bout de 32 heures, la fixation d'hydrogène est complète. On sépare le mercure au moyen d'un entonnoir à robinet et on chasse la plus grande partie de l'alcool par distillation. Le résidu est traité par l'eau et le précipité formé, recueilli et lavé est dissous dans l'alcool à 95°. Il cristallise en aiguilles soyeuses, légèrement jaunâtres, fondant à 113°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans la ligroïne, assez solubles dans le benzène, le toluène et le tétrachlorure de carbone, très solubles dans le chloroforme, l'éther et le sulfure de carbone. Traité par l'acide sulfurique concentré, il se colore en rouge pourpre intense. Cette coloration disparaît par addition d'eau.

Soumis à l'analyse, ce nouveau corps a donné des nombres correspondant à la formule du phénylfluorénylcarbinol :

Matière employée 0^{gr} 152

CO² 0 ,4915

H² O 0 ,0805

ce qui fait en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ⁵ — CH OH — C ¹³ H ⁹
Carbone	88,18	88,23
Hydrogène	5,88	5,88
Oxygène	»	5,89

Oxime de la phényle-fluorényle cétone. — On dissout à chaud 5 gr. (2 mol.) de phényle-fluorényle cétone dans un mélange de 100^{cc} d'alcool et 40^{cc} d'éther, puis on ajoute 1 gr. 25 (2 mol.) de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1 gr. 20 (1 mol.) de carbonate de potasse pur. Après 12 heures environ d'ébullition au bain-marie et au réfrigérant ascendant on distille la majeure partie de l'alcool et on précipite le résidu par l'eau. Le produit solide obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau, puis traité par une petite quantité d'alcool à 95° bouillant qui dissout le benzoyle-fluorène non transformé. Le précipité resté sur le filtre constitue l'oxime, on le dissout dans une grande quantité d'alcool à 95° bouillant. Par refroidissement, on obtient de petites aiguilles blanches, soyeuses, fondant à 208-209° solubles à chaud dans le benzène et le toluène, assez solubles dans l'éther et le chloroforme, peu solubles dans le sulfure et le tétrachlorure de carbone, insolubles dans la ligroïne et l'eau.

L'azote y a été dosé par la méthode de Kjeldahl, d'après le mode opératoire suivant :

Dans un petit ballon, on met 1 gr. de l'oxime et on chauffe jusqu'à décoloration avec 20^{cc} d'acide sulfurique à 66° renfermant 100 gr. d'anhydride phosphorique par litre. Cette opération dure environ 3 h. et l'azote est transformé en ammoniacque. Après refroidissement, on fait passer le tout au moyen de 100^{cc} d'eau distillée dans un ballon communiquant d'une part avec un appareil à hydrogène, d'autre part, avec un tube assez long et assez large, recourbé à angle obtus à sa sortie du ballon, et dont l'autre extrémité plonge dans un matras renfermant 20^{cc} d'acide sulfurique à 37 gr. ^{oo}/_{oo} (1^{cc} représente 0 gr. 01 d'azote.) On ajoute à la liqueur du ballon 150^{cc} de lessive des savonniers, on fait passer le courant d'hydrogène et on porte à l'ébullition. L'ammoniacque mise en liberté vient se dissoudre dans l'acide et au bout de 3/4 d'heure, les vapeurs qui se dégagent ne bleussant plus le papier de tournesol, l'opération est terminée.

On titre la solution acide avec de la soude à 28 gr. 57 par litre (1^{cc} correspond à 1^{cc} de l'acide sulfurique et représente 0 gr. 01 d'azote). La différence entre 20 et le nombre de centimètres cubes ajoutés indique le nombre de centigrammes d'azote que renferme 1 gr. de matière. La quantité ^o/_o s'en déduit immédiatement. Pour l'oxime du benzoyle-fluorène, voici les résultats trouvés :

Matière employée	1 gr.	
Nombre de c ^{me} cubes de soude à 28,57 ^{oo} / _{oo} ajoutés pour neutraliser les 20 ^{cc} d'acide sulfurique à 35 gr. ^{oo} / _{oo} .		15,47
Quantité d'azote ^o / _o trouvée	20 — 15,47 =	4,53
Quantité calculée pour	C ⁶ H ⁵ — C — C ¹³ H ⁹	4,91
	 Az OH	

PHÉNYLE ACÉNAPHTYLE CÉTONE



Pour obtenir le benzoyle-acénaphène, on décompose par l'eau la combinaison double qui se forme lorsqu'on fait agir le chlorure de benzoyle sur l'acénaphène en présence du chlorure d'aluminium (1).

Le produit solide brunâtre résultant est dissous dans la ligroïne et la solution décolorée par le noir animal lavé abandonne le composé en cristaux durs légèrement jaunâtres. On les purifie, par une seconde cristallisation dans l'alcool à 95° bouillant. Le benzoyle-acénaphène se présente alors en petits cristaux blancs fondant à 99° insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, très solubles dans le chloroforme et le benzène.

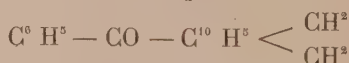
Analysé, il donne :

Matière employée 0 gr 134

CO ²	0 ,433
H ² O	0 ,066

Trouvé

Calculé pour



Carbone %	88,12	88,37
Hydrogène %	5,47	5,42
Oxygène %	»	6,21

Oxime de la phényle-acénaphthyle cétone. — On dissout 3 gr. de benzoyle-acénaphène dans 50^{cc} d'alcool à 95° et on ajoute 1 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1 gr.

(1) Cette thèse, p. 58.

de carbonate de potassium. Le mélange est maintenu à l'ébullition à reflux pendant 16 heures environ et abandonné ensuite au refroidissement. Le produit formé étant très peu soluble dans l'alcool cristallise dans le ballon. Il est recueilli, lavé plusieurs fois à l'eau et dissous dans une assez grande quantité d'alcool bouillant. Par refroidissement il se dépose en petites aiguilles blanches, courtes et soyeuses, fondant à 175° très solubles dans l'éther, solubles à chaud dans le benzène et le chloroforme, peu solubles dans le sulfure et le tétrachlorure de carbone, insolubles dans l'eau et la ligroïne.

Soumises à l'analyse par la méthode de Kjeldahl, elles ont donné les résultats suivants :

Matière employée	1 gr.
Nombre de c ^{mc} de soude à 28,57 °/° nécessaires	
pour saturer les 20 ^{cc} d'acide sulfurique à 35 ^{gr} °/°	14,96
Quantité d'azote trouvée %	20 - 14,96 = 5,04
Quantité d'azote calculée pour	C ¹² H ⁸ - C - C ⁶ H ⁵ 5,12
	Az OH

Picrate de phényle-acénaphthyle cétone. — On dissout à chaud, d'une part, 3 gr. de benzoyle-acénaphthène dans 60^{cc} d'alcool à 95°, d'autre part 2 gr. 66 d'acide picrique dans 15^{cc} d'alcool à 95°. Les deux solutions mélangées bouillantes sont abandonnées au refroidissement. Le picrate formé, cristallise en petites aiguilles jaune d'or fondant à 85° se dissociant dans un excès d'alcool, très solubles dans le chloroforme, le benzène et l'éther employés en proportions convenables, assez solubles dans le sulfure et le tétrachlorure de carbone, insolubles dans la ligroïne et l'eau. Ces quatre derniers véhicules les dissolvent. Mises en suspension dans l'eau et traitées par le carbonate de sodium, elles régénèrent le benzoylacénaphthène.

Pour établir leur composition, on place une petite quantité du produit sur un filtre et on lave avec une solution étendue d'ammoniaque, tant que la liqueur filtrée est colorée en jaune. Le picrate recueilli est pesé après évaporation et donne la quantité % d'acide picrique renfermé dans la matière.

Matière employée	0,5
Picrate d'ammoniaque	0.2525
Trouvé	Calculé pour
	$C^6 H^5 - CO - C^{12} H^9 C^6 H^3 (Az O^3)^3 OH$
Acide picrique % 46,96	47,02

La combinaison des deux corps a lieu molécule à molécule.

PHÉNYLE RÉTÉNYLE CÉTONE

Pour obtenir le benzoyle-rétène, on traite par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique la combinaison double qu'il forme avec le chlorure d'aluminium, combinaison que j'ai décrite dans la première partie de ce mémoire (1).

Le produit solide jaunâtre résultant de cette décomposition dissous à chaud dans la ligroïne cristallise par refroidissement. On reprend les cristaux essorés, par l'alcool bouillant, en décolore au noir animal lavé et on abandonne à l'évaporation.

Le benzoyle-retène se dépose en petites aiguilles aplaties, nacréées, fondant à 114°, assez solubles dans l'éther et le tétrachlorure de carbone, très solubles à froid dans le sulfure de carbone, le benzène, le chloroforme, insolubles dans l'eau.

(1) Voir cétones. Cette thèse, p. 54.

Soumises à l'analyse elles donnent les résultats suivants :

	Matière employée	0 ^{gr} 123
	CO ²	0 ,398
	H ² O	0 ,0755
	Trouvé	Calculé pour
		C ⁶ H ⁵ -CO-C ¹⁸ H ¹⁷
Carbone %	88,24	88,75
Hydrogène %	6,82	6,50
Oxygène %	» »	4,75

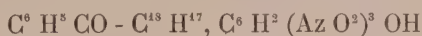
Picrate de phényle-rétényle cétone. — Pour préparer le picrate de benzoyle-rétène, on ajoute 1 gr. 3 d'acide picrique à une dissolution chaude de 2 gr. de benzoyle rétène dans 80^{cc} d'alcool à 95°. On porte 5 minutes à l'ébullition et on abandonne au refroidissement. La combinaison cristallise en belles aiguilles jaune orangé, fondant à 142-143°, peu solubles à froid dans l'alcool, très solubles dans le benzène et le chloroforme. Elles se dissocient dans la ligroïne, le sulfure et le tétrachlorure de carbone.

Ce picrate mis en suspension dans l'eau et traité par du carbonate de sodium projeté dans la liqueur chaude, régénère le benzoyle rétène.

L'acide picrique dosé à l'état de picrate d'ammoniaque donne :

	Matière employée	0,5
	Picrate d'ammoniaque	0,216
	Trouvé	Calculé pour
		C ⁶ H ⁵ CO-C ¹⁸ H ¹⁷ , C ⁶ H ³ (Az O ²) ³ OH
Acide picrique %	40,17	40,38

La formule de ce composé est donc bien



Oxime de la phényle-rétényle cétone. — 5 gr. de benzoyle-rétène en solution dans 120^{cc} d'alcool à 95 et additionnés de 1 gr. 5 de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 1 gr. de carbonate de potasse sont chauffés pendant 16 h. environ au bain-marie, à reflux. La majeure partie de l'alcool est ensuite distillée, et le résidu étendu d'eau. Le précipité formé est recueilli et dissous dans une grande quantité d'alcool bouillant. Par refroidissement, on obtient de petits cristaux blancs fondant à 163° très solubles dans le chloroforme et le benzène, solubles dans l'éther, peu solubles dans le sulfure et le tétrachlorure de carbone, insolubles dans la ligroïne et l'eau.

L'analyse leur assigne la formule $C^6 H^5 - C - C^{18} H^{17}$
 $\quad \quad \quad \parallel$
 $\quad \quad \quad Az OH$

Elle a été effectuée par la méthode de Kjeldahl.

Matière employée 1 gr.

Nombre de c^{mc} de soude à 28 gr. 57 ⁰⁰/₀₀ pour
 saturer les 20^{c^{mc}} de l'acide sulfurique à 35 gr. ⁰⁰/₀₀ 16,32

Quantité d'Az % trouvée 20 - 16,32 = 3.68

Quantité d'Az calculée 3,96

Action de l'acide chromique sur la phényle-rétényle cétone. — 2 gr. de benzoyle-rétène dissous dans 100^{cc} acide acétique glacial sont additionnés peu à peu de 5 gr. d'acide chromique en solution acétique. Le liquide ayant été maintenu pendant 5 h. environ au bain-marie est abandonné au refroidissement. Des cristaux jaune orangé se déposent. Ils fondent à 192° et sont constitués par de la rétène-quinone. La liqueur filtrée étendue d'eau fournit un précipité jaunâtre. On la traite à l'ébullition par de la soude étendue et on neutralise la solution alcaline par de l'acide sulfurique, de l'acide

benzoïque, caractérisé après une seconde cristallisation dans l'eau bouillante, par son point de fusion, se précipite. Le résidu non transformé par la soude, donne après agitation avec de l'éther et évaporation de la solution, des aiguilles de rétène-quinone. En résumé l'oxydation du benzoyle-rétène par l'acide chromique en solution acétique fournit de la rétène quinone et de l'acide benzoïque.

PHÉNYLE-PHÉNANTHRYLE CÉTONES

Dans l'application de la méthode de MM. Friedel et Crafts, au phénanthrène et au chlorure de benzoyle, j'ai obtenu des combinaisons doubles du chlorure d'aluminium avec deux benzoyle-phénanthrène isomériques.

Ces deux combinaisons, très faciles à isoler, vu leur différence de solubilité dans le sulfure de carbone, ont été étudiées précédemment (1) l'une est brune, l'autre est rouge cerise. La première donne un benzoyle-phénanthrène que je désignerai par α , la deuxième un composé isomère que je nommerai β pour le distinguer du précédent.

1° Phényle-phénanthryle cétone α

Pour obtenir la phényle-phénanthryle cétone α on décompose par l'eau, la combinaison brune qu'elle donne avec le chlorure d'aluminium. Le produit solide et brunâtre en résultant est dissous dans la ligroïne bouillante. Les cristaux essorés, purifiés par une seconde cristallisation dans l'alcool, sont formés de petites aiguilles aplaties, légèrement jaunâtres fondant à 123°. Elles sont très solubles dans le chloroforme à froid et dans le tétrachlorure de carbone à chaud, assez solubles dans le sulfure de carbone

(1) Cette thèse p. 59.

et la ligroïne, solubles dans le benzène, peu solubles dans l'éther, insolubles dans l'eau.

Analysées, elles donnent :

	Matière employée	0,127
	CO ²	0,416
	H ² O	0,057
	Trouvé	Calculé pour
		C ⁸ H ⁵ -CO-C ¹⁴ H ⁹
Carbone %	89,33	89,36
Hydrogène %	4,98	4,96
Oxygène %	»	5,68

Oxime. — Pour préparer l'oxime du benzoyle-phénanthrène α on fait bouillir à reflux pendant 19 heures environ 0 gr 5 de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0,5 de carbonate de potassium avec 2 gr. de cétone en solution dans 50^{cc} d'alcool à 95°. Par refroidissement, l'oxime peu soluble cristallise dans le ballon. Recueillie, lavée à l'eau et mise en solution dans une grande quantité d'alcool bouillant elle se dépose par refroidissement de la liqueur en petites écailles nacrées fondant à 199-200°. Insoluble dans la ligroïne et l'eau, elle se dissout légèrement dans le sulfure et le tétrachlorure de carbone, et assez abondamment dans le benzène et le chloroforme.

Un dosage d'azote, effectué par la méthode de Kjeldahl conduit aux résultats suivants :

Matière employée	1 gr.	
Nombre de cmc. de soude à 28 gr, 57 ‰ nécessaires pour saturer les 20 ^{cc} d'acide sulfurique à 35 ‰		15,47
Quantité % d'azote trouvée	20 — 15,47 =	4,53
Quantité % d'azote calculée		4,74

Hydrogénation de la phényle-phénanthryle cétone α
 — L'hydrogénation de la phényle-phénanthryle cétone α par l'amalgame de sodium en solution alcaline, fournit un alcool secondaire répondant à la formule



2 gr. de cétone en solution dans 100^{cc} d'alcool à 95° étendus d'une quantité d'eau suffisante pour produire un léger trouble, sont chauffés au bain-marie à reflux et additionnés par petites portions de 200 gr. d'amalgame de sodium à 2,5 %. Au bout de 15 h. environ, on décante le mercure au moyen d'un entonnoir à robinet, on chasse la majeure partie de l'alcool par distillation et on traite le résidu par l'acide sulfurique étendu pour neutraliser la soude. Le précipité formé, lavé et dissous dans une petite quantité d'alcool bouillant, cristallise par refroidissement en fines aiguilles légèrement jaunâtres, fondant à 114°. Elles sont très solubles dans le chloroforme et le benzène, légèrement solubles dans l'éther, insolubles dans la ligroïne et l'eau.

Leur analyse conduit aux résultats suivants :

	Matière employée	0,181
	CO ²	0,588
	H ² O	0,0925
	Trouvé	Calculé pour
		C ⁶ H ⁵ - CHOH - C ¹⁴ H ⁹
Carbone %	88,59	88,73
Hydrogène %	5,67	5,63
Oxygène %	»	5,64

2° Phényle-phénanthryle cétone β

Comme son isomère α cette cétone s'obtient en traitant

par l'eau la combinaison rouge cerise (1) qu'elle donne avec le chlorure d'aluminium.

Le produit jaunâtre de décomposition, dissous dans l'alcool, se dépose en fines aiguilles déliées soyeuses et fusibles à 108°. Elles sont légèrement solubles dans l'éther peu solubles dans le ligroïne et le tétrachlorure de carbone très solubles dans le benzène, le chloroforme et le sulfure de carbone, insolubles dans l'eau.

Analyse :	Matière employée	0,146
	CO ²	0,478
	H ² O	0,0656
Trouvé :	Calculé pour	
	C ⁸ H ⁵ -CO-C ¹⁴ H ⁹	
Carbone %	89,29	89,36
Hydrogène %	4,99	4,96
Oxygène %	»	5,68

PHÉNYLE-ANTHRANYLE CÉTONES

L'anthracène chauffé avec du chlorure de benzoyle en solution sulfocarbonique et en présence de chlorure d'aluminium a donné deux combinaisons bien distinctes, l'une noire et l'autre rouge cerise (2), correspondant à deux benzoyle-anthracènes isomériques que je désignerai par les lettres α et β , n'ayant pas jusqu'ici fixé leur composition.

1° Phényle-anthranyle cétone α

La matière jaune provenant de la décomposition par l'eau des aiguilles noires de la combinaison double de chlorure d'aluminium et de benzoyle-anthracène α , est mise

(1) Cette thèse, p. 60.

(2) Cette thèse, p. 61.

à cristalliser dans la ligroïne et purifiée par une deuxième cristallisation dans l'alcool. La nouvelle cétone se présente alors en petits cristaux jaunes fondant à 143°, assez solubles dans le sulfure de carbone, le chloroforme et le benzène à chaud, peu solubles dans le tétrachlorure, insolubles dans la ligroïne et l'eau.

Traités par l'éther anhydre, ils se transforment en une poudre blanche fondant à 200° en un liquide jaune. Analysées après avoir été séchées à 105°, elles ont donné les résultats suivants :

	Matière employée	0,163
	CO ²	0,533
	H ² O	0,073
	Trouvé.	Calculé pour
		C ⁶ H ⁵ - CO - C ¹⁴ H ⁹
Carbone %	89,18	89,36
Hydrogène %	4,97	4,96
Oxygène %	»	5,68

2° Phényle-anthranyle cétone β

Cette cétone s'obtient d'une manière analogue à son isomère α en décomposant par l'eau, les cristaux rouges qu'elle donne avec le chlorure d'aluminium. La matière légèrement jaunâtre qui en résulte mise en solution dans l'alcool bouillant, cristallise en fines aiguilles blanches, soyeuses et flexibles analogues à la soie de verre. Elles fondent à 96° elles sont très solubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme le sulfure et le tétrachlorure de carbone peu solubles à froid dans la ligroïne, solubles à chaud, insolubles dans l'eau.

Leur analyse a donné les résultats suivants :

	Matière employée	0,175
	CO ²	0,573
	H ² O	0,078
	Trouvé	Calculé pour
		C ⁶ H ⁵ - CO - C ¹⁴ H ⁹
Carbone %	89,29	89,36
Hydrogène %	4,97	4,96
Oxygène %	»	5,68

CHAPITRE II

ACÉTONES - PHÉNOLS

PHÉNYLE-THYMOL CÉTONE

Pour préparer la phényle-thymol cétone, la méthode la plus avantageuse est celle que j'ai indiquée précédemment (1).

Le liquide rouge obtenu par l'action du chlorure de benzoyle en solution sulfocarbonique sur la combinaison de thymol et de chlorure d'aluminium est traité par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. Il se décompose, le chlorure d'aluminium entre en solution et le sulfure de carbone retient la matière organique. On décante, on chasse le sulfure de carbone par distillation et on reprend le

(1) Voir phénols. Cette thèse, p. 133.

résidu par le benzène. La solution benzénique, traitée par la soude étendue, s'empare du benzoyle-thymol qu'on précipite ensuite par l'acide sulfurique. Le produit solide, ainsi obtenu, lavé et essoré, est dissous dans l'alcool.

Par évaporation de la liqueur, il se dépose en petits cristaux incolores très réfringents, fondant à 149° peu solubles dans l'éther, le sulfure et le tétrachlorure de carbone, assez solubles dans le chloroforme à froid et le benzène à chaud, insolubles dans la ligroïne et l'eau. Chauffés légèrement avec de la soude étendue, ils se dissolvent en colorant la liqueur en jaune, mais le benzoyle-thymate de sodium formé cristallise mal.

Analyse

	Matière employée	0 gr.192
	CO ²	0, 563
	H ² O	0, 124
	Trouvé	Calculé pour
		C ⁶ H ⁵ — CO — C ¹⁰ H ¹² -OH
Carbone %	79,97	80,31
Hydrogène %	7,17	7,08
Oxygène %	»	12,61

BENZOYLD-NAPHTOL α [Phényle-naphtalénol α cétone]

La combinaison poisseuse et jaune brun (1) formée par l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de naphthol α et de chlorure de benzoyle en présence de sulfure de carbone, traitée par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique fournit une huile brune se concrétant au bout d'un certain temps. Ce produit solide dissous dans la ligroïne, cristallise par évaporation en aiguilles jaune serin fondant

(1) Cette thèse. Acétones-phénols.

à 65° et constituant un benzoyle-naphtol α . Ces aiguilles sont très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène, le sulfure et le tétrachlorure de carbone, insolubles dans l'eau.

Soumises à l'analyse, elles donnent :

	Matière employée	0,125
	CO ²	0,376
	H ² O	0,056
	Trouvé	Calculé pour
		C ⁶ H ⁵ - CO - C ¹⁰ H ⁷ - OH
Carbone %	82,03	82,25
Hydrogène %	4,97	4,83
Oxygène %	»	12,90

Le sel de soude de cette cétone-phénol se présente en petits cristaux bruns, très durs et assez solubles dans l'eau qu'il colore en brun.

BENZOYLE-NAPHTOL β [Phényle-naphtalénol β cétone]

Le benzoyle-naphtol β se prépare d'une manière analogue au corps précédent, en traitant par l'eau les petits cristaux jaunes qu'il donne en se combinant au chlorure d'aluminium. Le produit solide jaunâtre résultant de cette décomposition est traitée par la soude étendue. La liqueur filtrée est précipitée par l'acide sulfurique et le benzoyle-naphtol β mis en liberté, dissous dans l'alcool bouillant. Par refroidissement, on obtient de fines aiguilles légèrement jaunâtres, fondant à 141° peu solubles dans l'eau, la ligroïne et le benzène à froid, légèrement solubles dans le tétrachlorure de carbone et l'éther, très solubles dans le chloroforme et le sulfure de carbone.

Soumises à l'analyse, elles ont donné :

Matière employée	0 gr 164	
CO ²	0 , 494	
H ² O	0 , 077	
	Trouvé	Calculé pour
		C ⁶ H ⁵ - CO - C ¹⁰ H ⁶ - OH
Carbone %	82,13	82,25
Hydrogène %	5,21	4,83
Oxygène %	»	12,90

Le sel de soude de cette cétone-phénol est jaune et cristallise en petites écailles.

Le sel d'ammonium se présente en petites aiguilles jaunes.

CONCLUSIONS

Il me reste maintenant à résumer, en quelques mots, les lignes principales de ce Travail et à montrer les résultats les plus importants auxquels je suis arrivé :

1°. — J'ai montré que le chlorure d'aluminium anhydre donne, avec les composés organiques appartenant à diverses fonctions, des produits d'addition ou de substitution, suivant qu'ils ne renferment pas d'oxydryle ou qu'ils possèdent ce radical. J'en excepterai toutefois les cétones phénols.

2°. — L'existence de ces combinaisons m'a permis de donner une explication nouvelle de la méthode de MM. Friedel et Crafts pour la préparation des cétones. Le chlorure d'aluminium se combine d'abord avec le chlorure d'acide, et l'hydrocarbure vient réagir ensuite sur le composé formé pour donner une combinaison double de cétone et de chlorure d'aluminium.

D'après cette interprétation, le chlorure d'aluminium n'étant pas toujours régénéré, on comprend pourquoi la préparation de certaines cétones en exige de grandes quantités.

3°. — J'ai montré que la méthode de MM. Friedel et Crafts n'était pas applicable aux dérivés nitrés des hydrocarbures à cause de la grande stabilité de leur combinaison avec le chlorure d'aluminium.

4°. — J'ai fait connaître un nouveau mode de préparation des cétones et des cétones-phénols. Les premières s'obtiennent par la réaction des combinaisons des chlorures d'acides et du chlorure d'aluminium sur les hydrocarbures, les secondes, par la réaction des combinaisons des phénols et du chlorure d'aluminium sur les chlorures d'acides.

5°. — Au moyen de cette nouvelle méthode, j'ai pu préparer synthétiquement une phényle-héxyle cétone en faisant agir l'hexane normal sur la combinaison double de chlorure de benzoyle-aluminium.

6°. — J'ai indiqué une préparation nouvelle de l'isobutyle-phénol, en faisant agir le chlorure d'isobutyle sur le phénate de chlorure d'aluminium.

7°. — J'ai montré que dans l'action du chlorure de benzoyle sur le phénol, en présence de chlorure d'aluminium il se forme tout d'abord la combinaison de substitution de phénate de chlorure d'aluminium de préférence à la combinaison d'addition de chlorure de benzoyle-aluminium.

8°. — En collaboration, avec M. Louise, j'ai indiqué le parti qu'on pouvait tirer de la formation des combinaisons doubles des cétones aromatiques et du chlorure d'aluminium pour la séparation des différents isomères qui prennent naissance dans l'application de la méthode de MM. Friedel et Crafts.

9°. — J'ai préparé et étudié les propriétés de 102 corps dont 99 sont complètement nouveaux et se répartissent de la façon suivante :

66 produits d'addition du chlorure d'aluminium avec les chlorures d'acides, les aldéhydes, les cétones, les cétones-phénols, les éthers composés, les éthers oxydes, les composés nitrés, les nitriles, les amines-amides.

15 produits de substitution du chlorure d'aluminium avec les alcools, les phénols, les acides.

21 cétones nouvelles à fonctions simple ou mixte, ainsi que quelques-uns de leurs dérivés.

Je ne me dissimule pas que ce Travail présente encore bien des lacunes, surtout dans l'étude particulière des cétones que j'ai préparées sans en fixer la composition, et dans celles des combinaisons du chlorure d'aluminium avec les alcools, mais j'ai cru devoir faire connaître les combinaisons doubles du chlorure d'aluminium avant de poursuivre l'étude des corps nouveaux que l'on peut aisément obtenir au moyen de ces puissants agents de synthèse.

Vu et approuvé :

Paris, le 15 mai 1896.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Relation entre les grandeurs caractéristiques d'un liquide
et de sa vapeur saturante.

Vu et approuvé:

Paris, le 15 mai 1896.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer:

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

